

PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DE ÓXIDOS  
SEMICONDUCTORES EM JUNÇÕES SÓLIDO-LÍQUIDO,  
E SEU USO COMO CONVERSOR DE ENERGIA SOLAR

José Francisco Julião

Orientador: Prof. Dr. Milton Abramovich

Tese apresentada ao Instituto de Física  
"Gleb Wataghin" da Universidade Esta-  
dual de Campinas, como parte dos requis  
sitos necessários à obtenção do títu-  
lo de Doutor em Ciências.

- julho de 1980 -

À minha esposa

ZULEIDE

e

Aos meus filhos

Naédia Rosanna

Nājila Rejanne

e

Francisco Eduardo

## AGRADECIMENTOS

Sou sinceramente agradecido:

Ao Prof. Dr. Milton Abramovich pelo apoio amigo e pela orientação recebida.

Ao Prof. Dr. Rogério César Cerqueira Leite pelo apoio amigo e pelas discussões sobre parte deste trabalho.

Ao Prof. Dr. João Alberto Meyer pelos incentivos na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Elíermes Arraes Meneses pela cooperação científica e pelas discussões proveitosas.

Ao Prof. Dr. Renê Brenzikofer pelas discussões proveitosas e ajuda no laboratório.

À Profa. Dra. Iris Concepcion Linares Torriani por sua colaboração nas análises de raios-X.

À Profa. Dra. Zoraide Arguello pela colaboração científica.

Aos Professores visitantes Dr. Bruce Parkinson e Dr. Michael A. Butler pela sua preciosa colaboração.

Aos Professores Dr. Carl H. Weis do I.T.A., Dr. Tibor Rabockai e Dr. Hêlio C. Chagas do IQUSP-São Paulo, Dr. Luis Alberto Avaca e Dr. Ernesto Rafael Gonzalez do IQUSP-São Carlos, pela ajuda inestimável no campo da Eletroquímica.

Ao Dr. Reginaldo dos Santos do C.T.A. pela concessão de equipamentos indispensáveis à realização deste trabalho.

Aos Profs. Mauro Villar de Queirões e Francisco Erivan de Abreu Melo, da UFC e ao Dr. Carlos do Prado Barbosa pelas amostras de rutilo natural, gentilmente cedidas.

Ao Reitor da UFC, Dr. Paulo Elpídio de Menezes Neto e a seus Prô-Reitores de Pesquisa e Pós-Graduação, Dr. Tanquínio Prisco e Dr. João Aldésio Pinheiro Holanda pelas facilidades a mim concedidas para conclusão deste trabalho.

Ao Chefe do Departamento de Física do Centro de Ciências da UFC, Prof. Joaquim Haroldo Ponte, pelas facilidades a mim concedidas para a realização e conclusão deste trabalho.

Aos meus colegas de Pós-Graduação, notadamente, ao Dr. Franco Decker e as MSc. João Alberto Moro pelas constantes e proveitosas discussões, e trabalho conjunto no laboratório.

Aos técnicos do Grupo de Energia, Aírton Lourenço, Carlos Piacenti e Maria Izabel Guimarães, pela valiosa colaboração técnica.

Aos técnicos do Grupo do Prof. Navin Patel, especialmente a Márcia, Luís (in memorian) e Paulo César, pela colaboração técnica inestimável.

A Ana do Laboratório de raios-X pela colaboração técnica.

Aos corpos técnicos da Oficina de Vidro, Oficina Mecânica, Seção de Desenho e Gráfica, pela dedicação na execução dos trabalhos a eles confiados.

Ao Sr. Pedro Jorge Mourão pela execução da parte dos desenhos.

A Zeneide, Izabel, Loritilde e Valdír pelo árduo e indispensável trabalho datilográfico.

A FAPESP, FINEP, CNPq, PICD e UFC pelo supor-

te financeiro.

A todos aqueles que de uma forma direta ou in  
direta tornaram possível a realização deste trabalho.

## PREFÁCIO

A fotoeletroquímica de semicondutores é uma área por demais fascinante da pesquisa científica, que estuda os fotoefeitos numa interface eletrificada, formada por uma junção semicondutor-eletrólito. Por seu caráter pluridisciplinar, ela tem contribuído para estabelecer uma maior aproximação entre os cientistas de várias áreas básicas do conhecimento humano, notadamente entre físicos e eletroquímicos.

Embora não seja uma área nova da pesquisa científica, foi na última década que a atenção de um grande número de pesquisadores se voltou para a fotoeletroquímica de semicondutores, fazendo com que em apenas 10 anos seu desenvolvimento tenha superado em mais de 1000% ao que se havia feito anteriormente. Mas não foi por puro diletantismo que os cientistas se interessaram por este assunto. É que ao lado do grande número de problemas fundamentais a serem estudados, foi visualizada a potencialidade de aplicações tecnológicas, notadamente na área de conversão de energia solar, que as pesquisas científicas poderiam originar.

Este trabalho, ao lado de outro recentemente realizado neste mesmo grupo, tem um caráter pioneiro aqui no Brasil. Por esta razão, achei por bem iniciá-lo apresentando uma breve revisão da literatura sobre células de junção semicondutor-eletrólito, (Cap.2), seguida de um resumo da física dos sólidos, pertinente ao trabalho (Cap.3), e de uma ligeira apreciação dos processos fotoeletroquímicos com eletrodo semicondutor (Cap.4), onde são salientados os princípios básicos e as técnicas de investigação utilizadas. No restante do trabalho (Capítulos 5 a 9) são descritos os métodos experimentais e os resultados específicos da pesquisa que desenvolvemos. No Capítulo 1 é feita uma introdução ao

trabalho como um todo, onde os assuntos mais importantes e as con  
tribuições originais, encontram-se ressaltados.

Ao estudar a possibilidade do uso do rutilo natu  
ral em dispositivos fotoeletroquímicos, como o fiz neste trabalho,  
minha intenção foi despertar a atenção dos pesquisadores brasileiri  
ros, para um estudo mais amplo dos materiais disponíveis em abund  
dância neste país, a fim de descobrir suas potencialidades para en  
frentar o desafio tecnológico do próximo século.

Julho de 1980

José Francisco Julião.

## ÍNDICE

Capítulo	Página
1 - INTRODUÇÃO .....	1
2 - RESENHA DA LITERATURA SOBRE CÉLULAS DE JUNÇÃO SEMICONDUTOR-ELETROLITO .....	6
3 - FÍSICA DOS SÓLIDOS: RESUMO PERTINENTE	
3.1 - Introdução .....	11
3.2 - Metais, Semicondutores e Isolantes-Modelo de Bandas .....	12
3.3 - Semicondutores tipo-n e tipo-p .....	16
3.4 - Estatística de Semicondutores .....	19
3.5 - Posição do Nível de Fermi em Semicondutores Intrínsecos e Extrínsecos .....	22
3.6 - Absorção .....	24
3.7 - Reflexão .....	30
3.8 - Fenômenos de Recombinação .....	34
4 - PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS COM ELETRODOS SEMICONDUCTORES	
4.1 - Introdução .....	37
4.2 - Dinâmica da Interface Semicondutor/Eletrólito .....	38
4.2(a) - Capacitância Diferencial .....	46
4.2(b) - O Potencial de Banda Plana ...	54
4.3 - Fotoefeito na Junção Semicondutor/Eletrólito .....	57
4.4 - Transferência de Carga através da Interface Semicondutor/Eletrólito .....	66



4.5 - A Célula Fotoeletroquímica .....	69
A - Experiências de Caracterização ...	70
B - Célula Fotoeletrolítica .....	73
C - Célula Fotovoltaica Molhada .....	75
5 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	
5.1 - Os eletrodos .....	79
5.2 - Rutilo Natural: Caracterização Crista- lográfica .....	80
5.3 - Preparação dos Elétrodos .....	83
- Preparação da Superfície .....	84
- Obtenção de Condutividade Tipo n ..	85
- Contato Elétrico .....	92
- Encapsulamento .....	93
5.4 - Medidas Eletroquímicas	
A - Equipamentos Usados .....	94
B - Medidas de Capacitância em Função do Potencial .....	98
C - Medidas de Corrente-Potencial e Fo- toresposta Espectral .....	103
6 - PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DE ELETRODOS DE RUTILO ( $\text{TiO}_2$ ) NATURAL	
6.1 - Introdução .....	110
6.2 - Características I-V .....	110
6.3 - Eficiência Quântica .....	125
6.4 - Medidas de Capacitância .....	134
7 - PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DE ELETRODOS DE RUTILO ( $\text{TiO}_2$ ) E $\text{SrTiO}_3$ SINTÉTICOS	
7.1 - Introdução .....	144
7.2 - Comportamento Anômalo nas Característi- I-V .....	144

A - Resultados Experimentais .....	145
B - Discussões .....	153
7.3 - Estados de Superfície sobre Eletrodos de n-TiO <sub>2</sub> .....	162
A - Resultados .....	164
B - Discussão .....	168
7.4 - Eficiência Quântica .....	169
✓ 8 - FOTORESPOSTA DE ELETRODOS DE TiO <sub>2</sub> e SrTiO <sub>3</sub> A UMA EXCITAÇÃO DE ENERGIA $h\nu < E_G$	
8.1 - Introdução .....	174
8.2 - Resultados Experimentais .....	174
8.3 - Discussão .....	185
✓ 9 - FOTOCÉLULAS ELETROQUÍMICAS COM ELETRODOS DE TiO <sub>2</sub> E BaTiO <sub>3</sub>	
9.1 - Introdução .....	195
9.2 - Resultados para o TiO <sub>2</sub> .....	195
9.3 - Resultados para o BaTiO <sub>3</sub> .....	200
9.4 - Discussão .....	207
CONCLUSÕES .....	210
APÊNDICE .....	213
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
Capítulo 1 .....	216
Capítulo 2 .....	217
Capítulo 3 .....	221
Capítulo 4 .....	223
Capítulo 5 .....	226
Capítulo 6 .....	228
Capítulo 7 .....	229
Capítulo 8 .....	231
Capítulo 9 .....	232

## RESUMO

Determinamos o desempenho de anodos semicondutores de  $\text{TiO}_2$  (natural e sintético),  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$  em células fotoeletroquímicas.

Verificamos que o rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) natural com baixo teor de impurezas de Fe, pode fotoeletrolisar a água com uma eficiência próxima a do  $\text{TiO}_2$  sintético.

Sugerimos que a fotocorrente anódica observada para eletrodos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SrTiO}_3$  sob iluminação visível ( $h\nu < E_G$ ), provém de excitações eletrônicas através da camada de depleção, e não de excitações na superfície.

## ABSTRACT

The performance of semiconducting anodes of  $\text{TiO}_2$  (natural and synthetic),  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$  in a photoelectrochemical cell was studied.

We verified that the natural rutile ( $\text{TiO}_2$ ) with small quantity of Fe impurities, might perform the electrolysis of water with an efficiency close to that of synthetic  $\text{TiO}_2$ .

The anodic sub-bandgap photocurrent at the  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SrTiO}_3$  electrodes was examined and we show that it must come from excitation throughout the depletion layer and not just excitation at the surface.

## 1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho são estudadas as propriedades fotoeletroquímicas de óxidos semicondutores, com ênfase no rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) natural e no rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) sintético, em eletrólitos aquosos. Os titanatos de estrôncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) e bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) também são investigados. A ênfase dada ao  $\text{TiO}_2$  teve várias razões: Ele foi o primeiro material apontado por Fujishima e Honda (1) como capaz de utilizar a energia solar para promover a eletrólise da água. Apesar da larga faixa proibida ( $\sim 3$  eV) do  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$ , estes são materiais quimicamente estáveis, permitindo uma investigação mais fácil dos fenômenos que ocorrem na interface sólido-líquido, e que controlam a eficiência de conversão. Além disso, no Brasil existem grandes reservas do minério rutilo, fato este que não poderia ser desprezado, dado o caráter de uma possível independência externa no tocante ao uso de materiais para eletrodos de células fotoeletroquímicas.

Por outro lado, do melhor entendimento dos fenômenos fotoeletroquímicos que ocorrem na junção semicondutor-eletrólito, é que podemos partir para o uso de materiais com banda proibida mais ajustável ao espectro solar, e que em princípio, apresentam enormes problemas de fotocorrosão.

A eficiência de conversão das células fotoeletroquímicas, tanto depende da cinética eletroquímica como das propriedades de estado sólido do semicondutor. Por esta razão é de fundamental importância que ao lado do estudo das reações eletroquímicas que ocorrem na interface semicondutor-eletrólito, também se estude os fatores físicos que influenciam o transporte das cargas fotogeradas. Isto foi o que fizemos no presente trabalho, aplican

do métodos da eletroquímica clássica ao estudo da interface semicondutor-eletrólito, e métodos de estado sólido, tradicionalmente usados no estudo de dispositivos semicondutores de junção tipo Schottky.

No capítulo 2, apresentamos uma resenha crítica da bibliografia sobre células fotoeletroquímicas, onde além de fornecer um guia dos trabalhos existentes, serve como um relato histórico do progresso alcançado nos últimos anos, nesta área de pesquisas.

Em atenção ao leitor que não é especialista no assunto, apresentamos no capítulo 3, um resumo dos conceitos básicos da física de semicondutores, destacando as propriedades óticas e de transporte dos materiais.

No capítulo 4, fazemos uma ligeira apreciação teórica dos processos energéticos envolvidos numa interface semicondutor-eletrólito, assim como dos fotoefeitos nesse tipo de junção. O restante do capítulo é dedicado ao estudo da célula fotoeletroquímica como dispositivo para conversão de energia, e à discussão das experiências de caracterização desses dispositivivos.

O capítulo 5 é dedicado aos procedimentos experimentais. É descrita a caracterização que fizemos do minério de rutilo, com respeito à sua composição química, sua cristalinidade e orientação cristalográfica, usando-se técnicas de raios - X. Descreve-se ainda os métodos de preparação dos eletrodos e as técnicas experimentais usadas no trabalho. Atenção especial foi dedicada aos métodos de medida de capacitância diferencial, apresentando-se uma fundamentação básica para os mesmos.

O uso do rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) natural como eletrodo semicondutor numa célula fotoeletroquímica, é estudada pela primeira

vez neste trabalho. Os resultados desse estudo são apresentados no capítulo 6. Mostramos que é possível fotoeletrolisar a água usando-se um anodo de rutilo natural com um potencial externo aplicado. Seu desempenho é semelhante ao do rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) sintético, dependendo do conteúdo de impurezas de Fe presentes no minério. Estudamos também as propriedades semicondutoras desse material, por comparação com amostras de  $\text{TiO}_2$  sintético dopado intencionalmente com Fe. Desse estudo, concluimos que as impurezas de Fe são as responsáveis pelo fenômeno de baixo potencial de ruptura detetado. Sugerimos que o desvio de linearidade dos gráficos  $1/C^2 \times V$ , detetado para eletrodos de rutilo natural, é devido a níveis doadores profundos  $\text{Fe}^{2+}$ . O minério policristalino apresenta uma estrutura de bandas bem definida. A banda proibida é  $\sim 3,1$  eV e a transição ótica fundamental é indireta.

Um estudo das propriedades fotoeletroquímicas de eletrodos de monocristais sintéticos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SrTiO}_3$  é feito no capítulo 7. Mostramos, que em certas condições de preparação da superfície, uma solução centrada de KOH pode introduzir estados de superfície nesses eletrodos. Sugerimos, que são esses estados de superfície que catalizam a redução do  $\text{O}_2$  na superfície do eletrodo semicondutor, originando um comportamento anômalo nas curvas I-V na região de polarização catódica. Esse comportamento anômalo é bastante sensível à iluminação do eletrodo com luz visível ( $h\nu < E_G$ ). Como ele também é sensível à concentração de  $\text{O}_2$  no eletrólito e à agitação deste, sugerimos que os fotoefeitos causados por luz de energia  $h\nu < E_G$  na região de polarização catódica, indicam apenas uma modificação na taxa de redução do  $\text{O}_2$  na superfície do semicondutor; isto, devido à renovação da camada saturada de oxigênio, próximo à interface semicondutor-eletrólito, que é causada, possivelmente, por

correntes de convecções, que se originam do aquecimento da superfície iluminada. Esta explicação dos fotoefeitos difere da apresentada, previamente, por pesquisadores que já haviam detatado o mesmo fenômeno no  $\text{TiO}_2$  (2) e no  $\text{SrTiO}_3$  (3). Resultados preliminares sugerem que os estados de superfície observados são devidos a espécies químicas adsorvidas na superfície do semiconductor.

No capítulo 8 fazemos um estudo da excitação do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SrTiO}_3$  com luz visível ( $h\nu < E_G$ ), usando técnicas fotoeletroquímicas. Mostramos que a fotocorrente anódica, induzida nesses eletrodos por esse tipo de radiação, pode ser explicada por um mecanismo de "bulk", e que este processo pode ser distinguido da excitação de estados de superfície, pela dependência da fotocorrente com o potencial do eletrodo. Apresentamos um modelo simplificado, envolvendo transições da banda de valência para estados localizados na banda proibida, que é capaz de explicar, de modo qualitativo, a dependência da fotocorrente com intensidade e comprimento de onda da luz. Um ligeiro exame da resposta espectral do  $\text{TiO}_2$  dopado com Cr, a qual se estende em direção ao vermelho, sugere que o mesmo modelo é aplicável a essas amostras. Neste caso é proposto que os estados relevantes, localizados na banda proibida, surgem de defeitos de compensação de carga, gerados pelo processo de dopagem com Cr.

No capítulo 9 apresentamos alguns resultados experimentais sobre "células fotovoltaicas molhadas" com eletrodos de  $\text{TiO}_2$  natural e sintético e com eletrodos de  $\text{BaTiO}_3$ . Examinamos a eficiência de conversão dessas células, incluindo conversão solar da célula de rutilo natural e sugerimos algumas modificações para melhorar seu desempenho. Examinamos também as características do  $\text{BaTiO}_3$  como anodo numa célula de fotoeletrolise. É feita uma comparação das características da célula de  $\text{BaTiO}_3$ , quando funciona



do no modo fotoeletrolítico ou fotogalvânico.

Os resultados experimentais descritos e discutidos nesta tese constituem-se, na sua maior parte, (capítulos 6, 7 e 8) em contribuições originais. Eles fazem parte de trabalhos pu  
blicados, aceitos ou submetidos à publicação (4-9). Os resultados do capítulo 9 já são conhecidos na literatura, com excessão da par  
te concernente ao rutilo natural. Entretanto, eles são apresenta  
dos dentro de um enfoque que torna mais fácil entender o funciona  
mento dessas células, quando comparadas com células fotovoltaicas convencionais.

2- RESENHA DA LITERATURA SOBRE FOTOCÉLULAS DE JUNÇÃO  
SEMICONDUTOR-ELETROLITO

Apresentamos neste capítulo, uma breve resenha do progresso alcançado nos últimos anos no desenvolvimento dos dispositivos de junção semicondutor/eletrolito para conversão de energia.

A descoberta de Fujishima e Honda (1) de que era possível fotoeletrolisar a água com luz solar, usando uma célula fotoeletroquímica com um eletrodo semicondutor de  $n - \text{TiO}_2$  e um eletrodo metálico de Pt, despertou o interesse de um grande número de pesquisadores em várias partes do mundo. Esse interesse se tornou muito maior, após a crise energética de 1973, com a busca de novas fontes alternativas de energia.

Inicialmente, os trabalhos se concentraram na caracterização detalhada das células com eletrodos de  $n - \text{TiO}_2$  em eletrólito aquoso (2-15). Os resultados mostraram que o  $n - \text{TiO}_2$ , embora quimicamente estável, não seria a melhor alternativa como eletrodo semicondutor em dispositivos de fotoeletrólise. Isto, porque é impossível dissociar a água com esse material, sem o auxílio de um potencial externo a ele aplicado. Diante desses resultados, foi iniciada a busca de novos materiais, passíveis de serem utilizados com maior vantagem, como eletrodos semicondutores em células fotoeletroquímicas. Nessa busca, foi descoberto que os materiais  $\text{SrTiO}_3$  (16-18),  $\text{BaTiO}_3$  (19),  $\text{CaTiO}_3$  (20) e  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{KTa}_{0,77}\text{Nb}_{0,23}\text{O}_3$  (21) são quimicamente estáveis, e podem fotoeletrolisar a água sem auxílio de um potencial externo. Esses materiais, entretanto, a exemplo do  $\text{TiO}_2$ , possuem uma banda proibida muito larga ( $E_G \sim 3 \text{ eV}$ ). Este fato sozinho, já os tornaram pobres candidatos ao uso em fotocélulas eletroquímicas para conversão de energia so

lar, uma vez que apenas uma pequena fração ( $\sim 3\%$ ) da radiação solar tem energia maior ou igual a 3 eV(22).

Para tornar viável o uso desses dispositivos na conversão de energia solar, as pesquisas foram dirigidas no sentido de descobrir novos materiais, que fossem quimicamente estáveis e tivessem uma banda proibida capaz de otimizar a utilização do espectro solar. Foi demonstrado, que alguns óxidos semicondutores, tais como  $\text{WO}_3$  (23),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (25,26) e  $\text{CdO}$  (27) são quimicamente estáveis e possuem uma menor banda proibida. O valor da banda proibida de cada um desses materiais é 2,7, 2,2 e 2,3 eV, respectivamente. No entanto, para que esses materiais possam fotoeletrolisar a água, é necessário um potencial externo aplicado, maior do que aquele usado no  $\text{TiO}_2$ . As propriedades fotoeletroquímicas dos titanatos de ferro  $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  também foram investigados (28). Esses materiais satisfazem as condições desejadas de estabilidade química, e suas bandas proibidas (2,16, 2,12 e 2,18 eV, respectivamente) se ajustam ao espectro solar, mas requerem um potencial externo aplicado, maior do que o exigido pelos eletrodos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CdO}$ , a fim de promover a fotoeletrólise da água.

Num interessante trabalho (29) foi mostrado, que a habilidade de um semicondutor fotoeletrolisar a água sem qualquer potencial externo aplicado, está intimamente ligada com a sua afinidade eletrônica. Nesse trabalho, foi formulado um modelo capaz de permitir o cálculo da afinidade eletrônica de qualquer semicondutor e, conseqüentemente, prever a tensão que deve ser aplicada a cada um deles, para que possa fotoeletrolisar a água. Outro interessante trabalho (30) foi publicado, no qual os autores mostraram, experimentalmente, para diversos óxidos semicondutores, que existe uma relação linear entre o potencial mínimo que deve ser aplicado a um semicondutor para que ele possa fotoeletrolisar a

água, e a largura da banda proibida do material. Quanto menor é a banda proibida do semicondutor (e, portanto, melhor o aproveitamento do espectro solar) maior é o potencial externo que deve ser aplicado ao eletrodo, para que ocorra a fotoeletrolise da água. Na extrapolação dos dados, os autores concluíram que para se obter a fotoeletrolise da água com alguma eficiência, é necessário usar semicondutores com uma banda proibida,  $E_G$ , no intervalo entre 2,2 e 3,5 eV. O valor máximo de  $E_G$ , é fixado pelo espectro solar. Este resultado impõe mais uma limitação ao uso dos semicondutores mais conhecidos, como Si, GaAs, CdS e CdTe (todos com  $E_G < 1,5$  eV) para fotoeletrolise da água, além da conhecida limitação de instabilidade química que os mesmos apresentam. Contudo, o uso desses materiais como eletrodos de células fotovoltaicas de junção semicondutor/líquido, não está limitado pelo fator banda proibida, como no caso de células de fotoeletrolise.

A partir daí, as pesquisas em células fotoeletroquímicas se concentraram em dois objetivos bastante específicos:

- 1) examinar a possibilidade de estender a resposta espectral dos materiais mais populares em fotoeletrolise, como o  $TiO_2$  e o  $SrTiO_3$ , em direção à porção visível do espectro solar, através de sua sensibilização por impurezas apropriadas;
- 2) examinar a possibilidade de inibir a fotocorrosão dos semicondutores de baixo  $E_G$ , como CdS e GaAs, a fim de usá-los como anodo de células fotovoltaicas de junção semicondutor/eletrolito.

Alguns trabalhos interessantes foram feitos dentro da linha de pesquisa do objetivo 1. Foi mostrado (30) que o uso do  $TiO_2$  dopado com Cr em células de fotoeletrolise, possibilitou um aumento de 10% na eficiência de conversão solar em relação ao  $TiO_2$  não dopado. Eletrodos preparados a partir do pó de rutilo co

mercial (com impurezas de Si, Fe, Cr, Ni e Mn), pulverizado em plasma por meio de arco elétrico (31), apresentaram propriedades fotoeletroquímicas comparáveis com as do monocristal de  $\text{TiO}_2$  não dopado. Eletrodos preparados a partir do minério rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), contendo impurezas de Fe, Cu, Pb, Mn, Ni, Cr e Nb, foram examinados recentemente (32-33), tendo apresentado propriedades fotoeletroquímicas semelhantes às do  $\text{TiO}_2$  não dopado.

Na linha de pesquisa do objetivo 2, foi conseguida a estabilidade química dos eletrodos de Cds (34), CdSe (35), CdTe (37) e GaAs (37) em eletrólito aquoso, pelo uso dos pares oxi-redutores  $\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}_2^{2-}/\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Te}_2^{2-}/\text{Te}^{2-}$  e  $\text{Se}_2^{2-}/\text{Se}^{2-}$ , respectivamente. Esses pares oxidadores têm um potencial mais negativo do que o potencial de corrosão do material, e por isto a corrosão é inibida (38). Estes resultados levaram à construção de células fotovoltaicas de junção semicondutor/líquido, com eficiência de conversão solar bastante vantajosa. Uma significativa eficiência de conversão solar (12%) foi obtida com células de GaAs (39). A estabilização química de eletrodos de Si e Ge também está sendo estudada (40,41). Os primeiros resultados já permitiram a construção de células com razoável eficiência de conversão solar. O  $\text{TiO}_2$  não reduzido, também tem sido empregado como revestimento desses eletrodos semicondutores instáveis (42,44), dando bons resultados de estabilidade, porém baixa eficiência de conversão.

Trabalhos recentes (45, 46) apontaram os semicondutores p-WSe<sub>2</sub> e n-WSe<sub>2</sub> como fortes candidatos ao uso como eletrodos em células solares fotoeletroquímicas, devido à boa estabilidade que apresentam (47) e por serem materiais baratos e abundantes. Sua aplicabilidade e alta eficiência de conversão solar (14%) foi demonstrada, recentemente, por Bard e colaboradores (48).

Nos dias atuais, o desenvolvimento das células foto-

eletroquímicas para conversão de energia, está se voltando para o estudo dos detalhes do processo de transferência de cargas na interface semicondutor/eletrólito. Várias resenhas foram escritas, recentemente, sobre este assunto (49, 51).

### 3- FÍSICA DOS SÓLIDOS: RESUMO PERTINENTE

#### 3.1.- Introdução

Uma célula fotoeletroquímica (CFE) é um dispositivo constituído de dois eletrodos imersos num eletrólito. Pelo menos um deles deve responder eficientemente a um estímulo luminoso, para que possa haver uma conversão mensurável de energia luminosa em outra forma de energia (por exemplo, energia elétrica, como mostra a Fig. 3.1). Isto pode ser conseguido com um semicondutor apropriado. O aspecto fundamental no funcionamento de uma CFE é a existência de uma junção semicondutor-eletrólito (junção SE), que se forma em consequência do equilíbrio de fases (sólida e líquida) após o contato do semicondutor com o eletrólito.

Desta forma, o semicondutor constitui um componente de relevante importância no funcionamento de tais dispositivos. Além de atuar como fotoreceptor, ele também desempenha o papel de eletrodo, uma vez que serve de agente no transporte dos elétrons e buracos foto gerados. Para que se possa compreender os processos físicos e eletroquímicos envolvidos numa junção SE, é necessário um entendimento dos conceitos básicos da física de semicondutores, principalmente aqueles que se referem às propriedades óticas e de transporte.

O tratamento termodinâmico das células eletroquímicas é semelhante, tanto para eletrodos metálicos, como para eletrodos semicondutores. Entretanto, os processos de transferência de cargas na superfície do eletrodo são distintas, por causa da diferença que existe entre as condutâncias e as cinéticas de reações nos eletrodos metálicos e semicondutores.

### 3.2.- Metais, Semicondutores e Isolantes - Modelo de Bandas

Uma forma operacional comumente usada para se classificar os materiais, é através de sua condutividade elétrica. Em escala decrescente de condutividade elétrica à temperatura ambiente, os materiais são classificados como metais (de  $10^6$  a  $10^4 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), semicondutores (de  $10^3$  a  $10^{-9} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) e isolantes (de  $10^{-10}$  a  $10^{-22} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Esta vasta gama de condutividades é descrita por um modelo de bandas (1). As bandas representam um contínuo de estados permitidos de energia, para os elétrons num sólido cristalino. A condutividade elétrica está ligada ao movimento das cargas elétricas sob a ação de um campo elétrico. Como nos sólidos a condução requer o movimento de elétrons<sup>+</sup>, isto só é possível se houver uma banda de energia parcialmente vazia, como é o caso dos metais. Essa banda de energia, onde os elétrons são livres para se mover é a chamada banda de condução. A banda de energia onde os estados estão completamente ocupados é denominada de banda de valência. Nessa banda, os elétrons não podem se mover; seu movimento contraria o princípio de exclusão de Pauli. Eles estão "ligados", necessitando de uma excitação finita de energia para levá-los à banda de condução, onde existem estados permitidos vazios. A mínima energia necessária para elevar um elétron da banda de valência para a banda de condução, define o intervalo ou "gap" de energia,  $E_G$ , que separa as duas bandas, e que é conhecido como banda proibida. A largura da banda proibida tem um efeito decisivo sobre a condutividade dos sólidos, uma vez que a magnitude desta depende do número de elétrons livres na banda de

+ Os condutores iônicos estão excluídos deste contexto



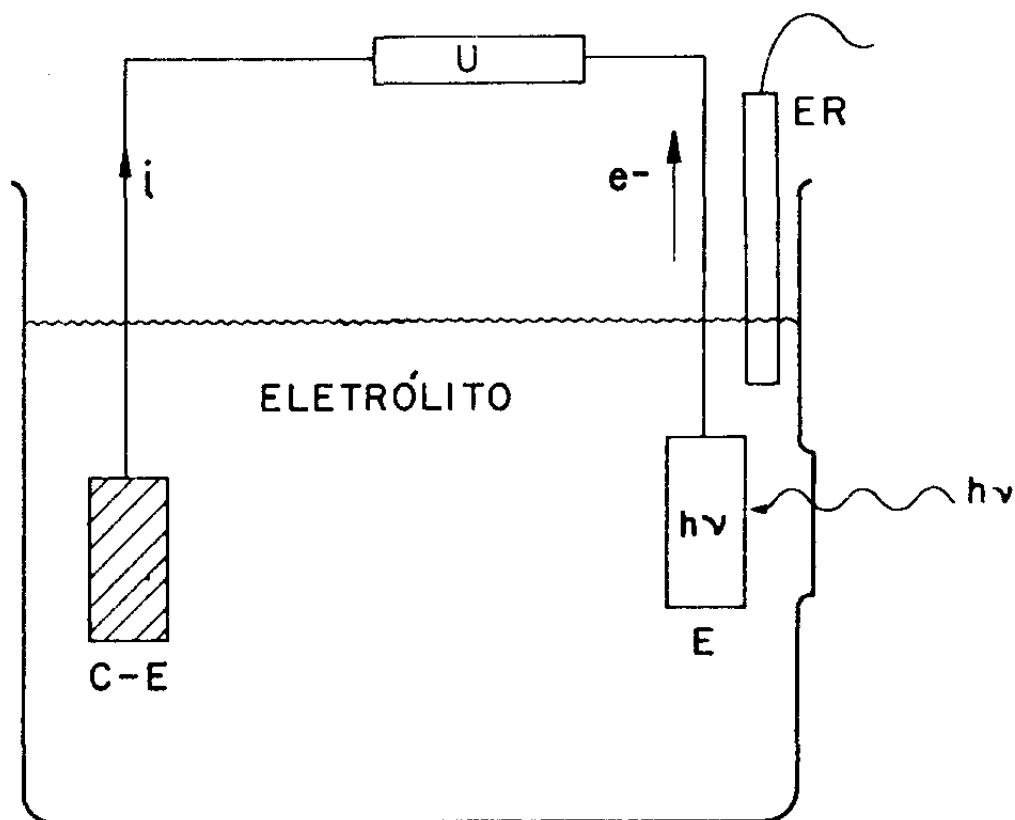


Fig. 3.1- Configuração mais simples de uma célula fotoeletroquímica. E - eletrodo semiconductor fotossensível; C-E - contra-eletrodo metálico; U - utilizador ou carga externa; ER, eletrodo de referência.

condução. Desta forma, a largura da banda proibida, e a relativa disponibilidade de elétrons é que determina se um sólido é um metal, um semicondutor ou um isolante. A largura da banda proibida de um semicondutor é consideravelmente menor do que a de um isolante. Num semicondutor, a densidade de elétrons livres é, geralmente, menor que  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , enquanto num isolante, a densidade de elétrons livres é desprezível. Num metal a densidade de elétrons é da ordem de  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ . Exemplos típicos de um semicondutor e um isolante são o germânio ( $E_G \approx 0,67 \text{ eV}$ ) e o diamante ( $E_G \approx 5,6 \text{ eV}$ ), cujos diagramas de bandas são ilustrados na Fig. 3.2, juntamente com o diagrama de bandas para um metal.

Quando um semicondutor absorve fótons com energia igual ou maior do que a energia da banda proibida ( $h\nu \geq E_G$ ), elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução. Por exemplo, o  $\text{TiO}_2$  idealmente puro, que tem uma banda proibida com  $E_G \approx 3,02 \text{ eV}$  (2-4) somente absorve fótons com energia  $h\nu \geq 3,02 \text{ eV}$ . Para cada fóton absorvido, apenas um elétron é promovido para a banda de condução. O excesso de energia do fóton, relativo à banda proibida, é transformado em calor pela interação com fonons e defeitos da rede cristalina (5).

A excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, seja por excitação térmica ou ótica, produz vacâncias ou buracos (níveis não ocupados por elétrons) na banda de valência. A carga elétrica dos buracos é positiva e, portanto, contrária à carga elétrica dos elétrons, que é negativa. O transporte de cargas em um semicondutor é feito, portanto, por elétrons livres na banda de condução, com uma concentração  $n$  (número de portadores por unidade de volume) e por buracos na banda de valência, com uma concentração  $p$ . Um semicondutor que possui iguais concentrações de elétrons e buracos é chamado de semicon

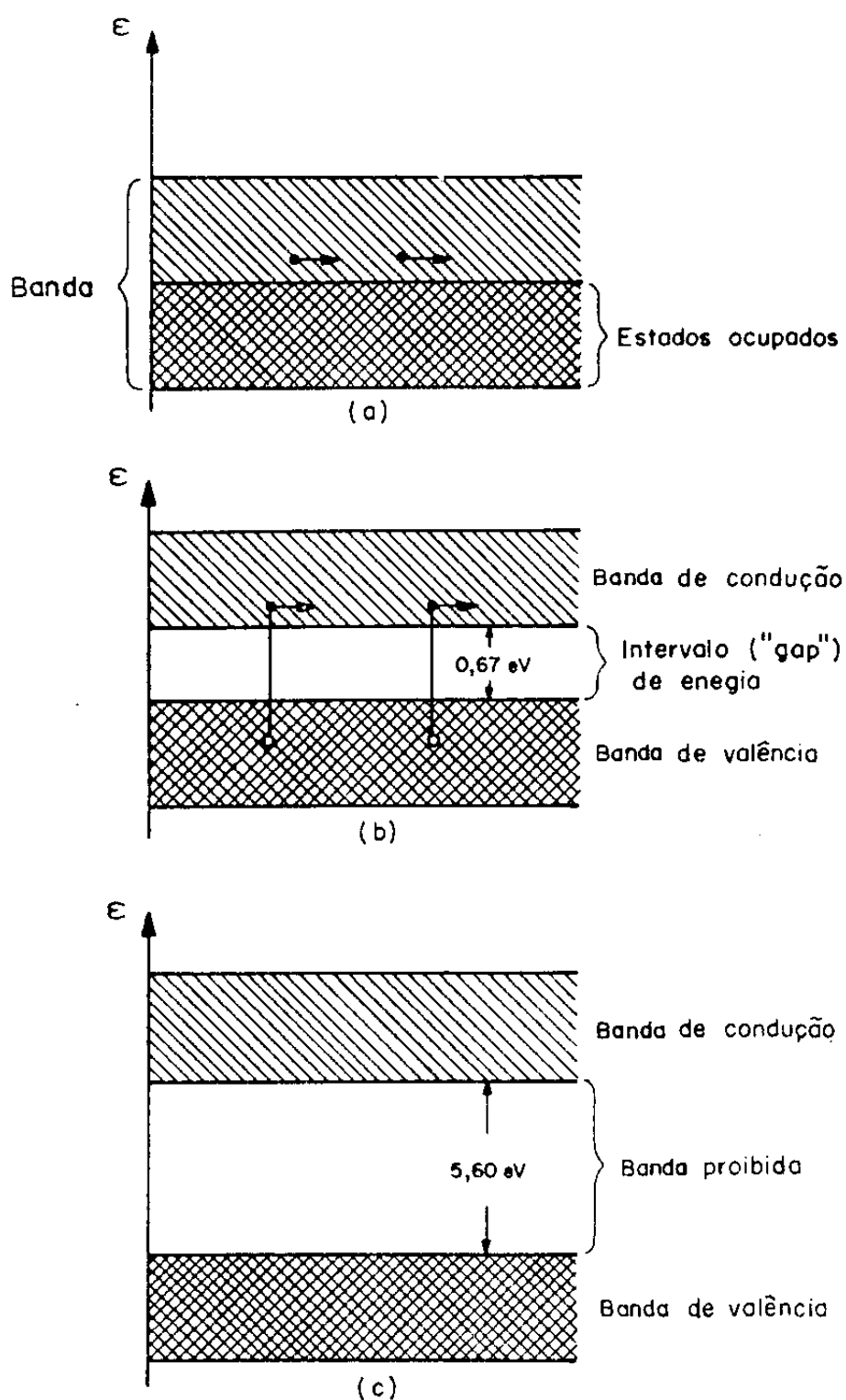


Fig.3.2- Diagramas de bandas de energia: (a) metal, mostrando-se o transporte de corrente por elétrons; (b) semiconductor  $\text{Ge}$ , mostrando-se a excitação dos transportadores; (c) isolante (diamante).

dutor "intrínseco" (Fig. 3.3). Para tais semicondutores, a condição de neutralidade é dada por

$$n - p = 0 \quad (3.1)$$

### 3.3.- Semicondutores tipo - n e tipo - p

Para a construção de dispositivos tais como as células fotoeletroquímicas, são utilizados semicondutores em que um tipo de portador (elêtron ou buraco) é "majoritário" sobre o outro. Esses semicondutores são chamados de "extrínsecos". Um semicondutor pode se tornar "extrínseco" quando é submetido a uma "dopagem" (6), consistindo na introdução de átomos estranhos (impurezas) em sua rede cristalina. Como consequência, aparecem níveis adicionais no espectro de energia do cristal. Quando esses níveis se localizam justamente abaixo do fundo da banda de condução (na posição  $E_D$ , Fig. 3.4 (a)), os átomos de impureza são chamados de "doadores"; isto, porque há uma apreciável probabilidade de que ocorra ionização térmica desses átomos, e seus elétrons sejam "doados" à banda de condução. Quando os níveis de impureza se localizam logo acima do topo da banda de valência (na posição  $E_A$ , Fig. 3.4 (b)), fala-se de átomos "aceitadores", porque os elétrons da banda de valência são facilmente transferidos para os átomos de impurezas. No primeiro caso o semicondutor é do tipo - n (condutividade feita por elétrons livres, como portadores majoritários), e no segundo caso é do tipo - p (condutividade feita por buracos, como portadores majoritários). O desvio na estequiometria do material, causado por um processo conhecido como "redução" (6) também faz com que um semicondutor se torne

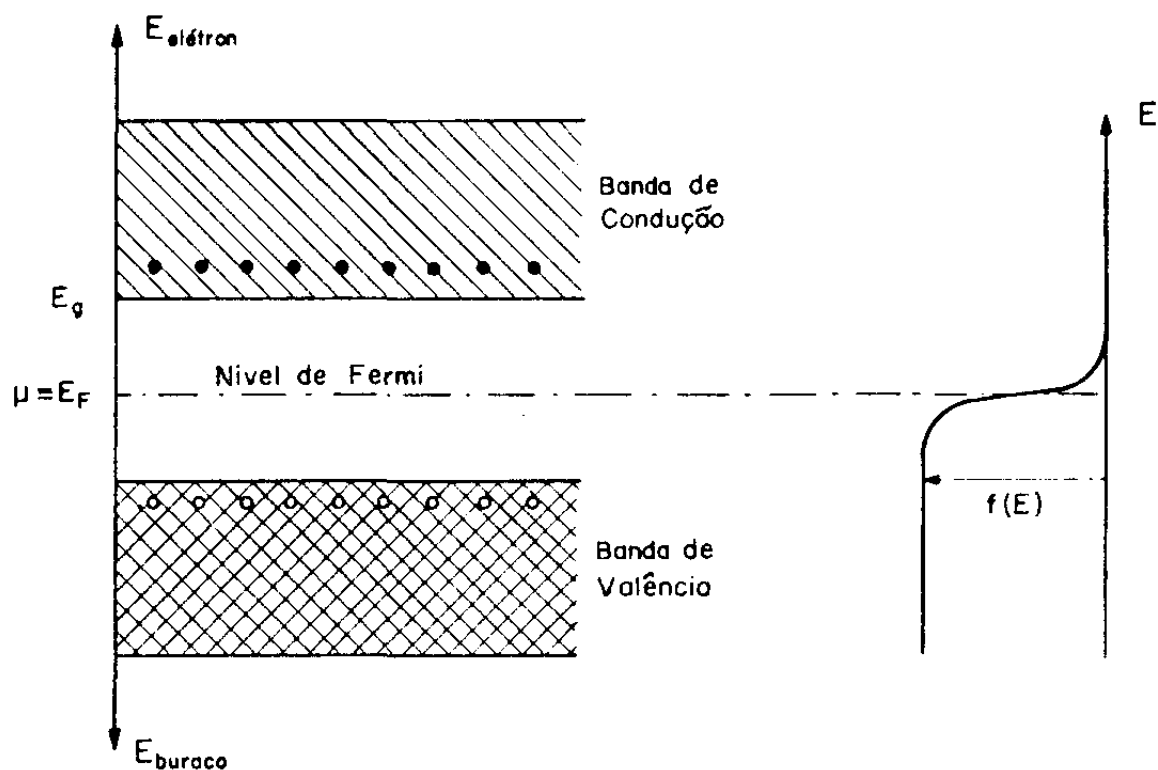


Fig. 3.3- Diagrama de energia para semicondutores in trínsecos, mostrando-se também, na mesma es cala de energia, a função de distribuição de Fermi para  $kT \ll E_G$ . O nível de Fermi  $\mu$  encontra-se no meio da banda proibida.

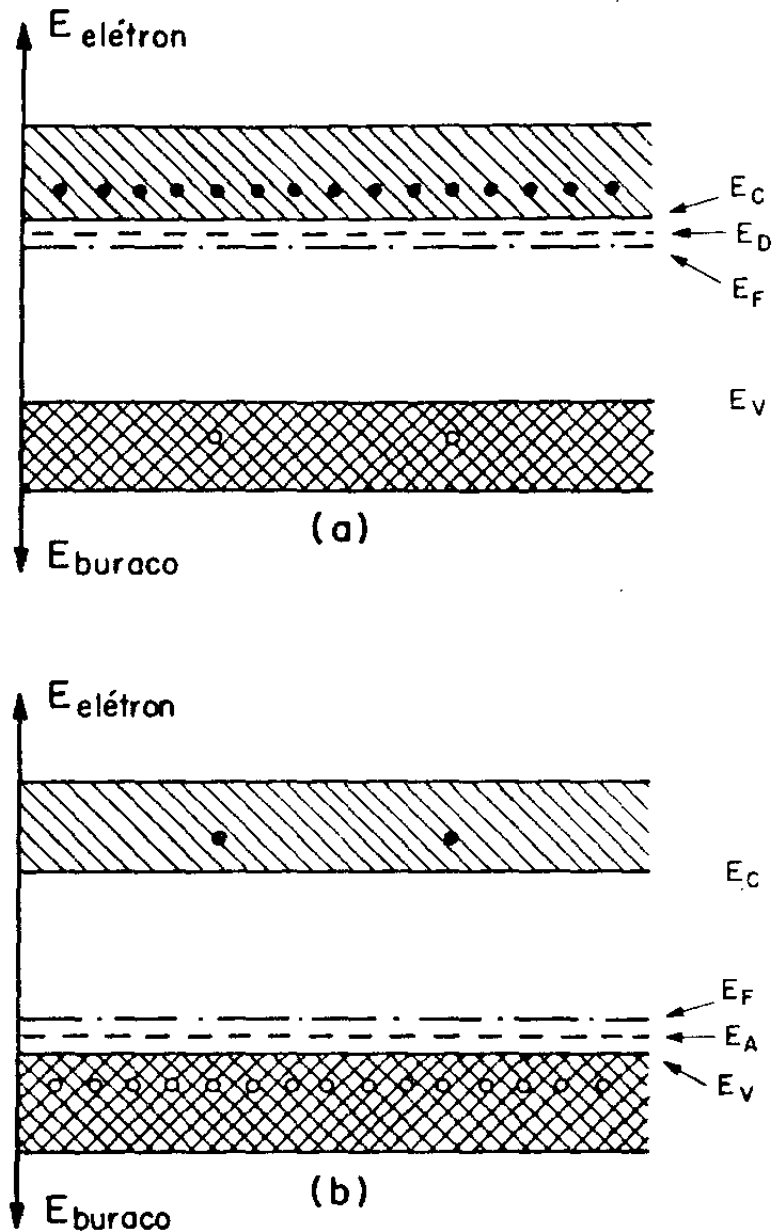
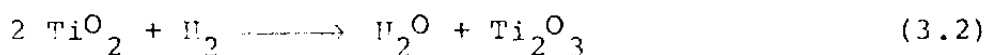
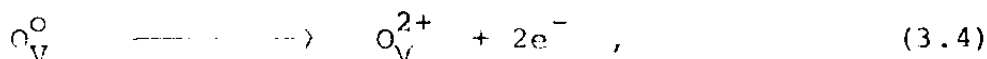
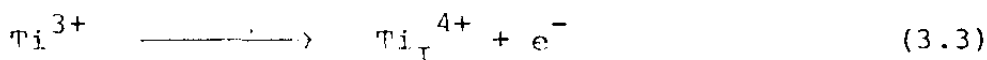


Fig. 3.4- Diagramas de energia para semicondutores extrínsecos: (a) tipo-n e (b) tipo-p.  $E_C$  é a energia do fundo da banda de condução,  $E_V$  a energia do topo da banda de valência,  $E_F$  a energia do nível de Fermi,  $E_D$  a energia dos níveis doadores e  $E_A$  a energia dos níveis aceitadores.

"extrínseco". Os óxidos metálicos, tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$ , usados neste trabalho, são um exemplo de semicondutores extrínsecos, preparados pelo processo de redução. Esses materiais, que em sua forma estequiométrica são isolantes, transformam-se em semicondutores tipo - n, após um tratamento térmico feito em atmosfera redutora. Numa atmosfera de  $\text{H}_2$  a redução parcial do  $\text{TiO}_2$  é dada por (2)



Os átomos intersticiais de  $\text{Ti}^{3+}$ , assim como as vacâncias neutralizadas de oxigênio  $\text{O}_V^0$ , exercem o papel de impurezas doadoras, através das reações de ionização



onde:

$\text{O}_V$  = vacância de oxigênio

$\text{Ti}_I$  = titânio intersticial

$e^-$  = elétron

Como resultado, o  $\text{TiO}_2$  apresenta uma condutividade do tipo - n. Para o  $\text{SrTiO}_3$  e o  $\text{BaTiO}_3$ , submetidos a uma redução parcial em atmosfera de  $\text{H}_2$ , reações análogas ocorrem.

### 3.4- Estatística de Semicondutores

É examinado neste item as relações quantitativas

que permitem encontrar as concentrações de elétrons e buracos nas bandas de condução e valência, respectivamente, em função da temperatura e da largura da banda proibida.

A probabilidade de ocupação de um nível de energia  $E$  por um elétron, é dada pela função de distribuição de Fermi-Dirac (1,6,7)

$$f(E) = \frac{1}{\exp \left[ (E - \mu) / kT \right] + 1}, \quad (3.5)$$

onde  $E$  é a energia do nível eletrônico,  $\mu$  é o potencial químico dos elétrons,  $k$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura absoluta.

Supondo-se que existam  $N(E)dE$  estados no intervalo de energia  $dE$ , a concentração de elétrons,  $n$ , é dada pela integral

$$n = \int_0^{\infty} f(E) N(E) dE \quad (3.6)$$

Para  $T = 00K$ , a função de Fermi,  $f(E)$ , tem o seguinte comportamento.

$$f(E) = 1, \quad \text{quando } E < \mu$$

$$f(E) = 0, \quad \text{quando } E > \mu$$

Portanto, no zero absoluto, a concentração de elétrons é dada por

$$n = \int_0^{\mu} N(E) dE = \int_0^{\mu} N(E) dE, \quad (3.7)$$

e o nível de energia  $\mu$  é chamado de nível de Fermi dos elétrons no sistema.

Para  $T > 00K$  a função  $f(E)$  varia de 1 a 0 numa região de energia com uma largura da ordem de  $kT$ .



No caso em que  $F = \mu = E_F$  a função  $f(E)$  é igual a 0,5.

Para um semiconductor não degenerado, em que o nível de Fermi está vários  $kT$  abaixo da energia do fundo da banda de condução,  $E_C$ , ( $E_C - E_F \gg kT$ ) à temperatura ambiente, a estatística de Boltzman é empregada. Neste caso, se  $f(E)$ , dado por (3.5) e  $N(E)dE$ , conhecido da mecânica quântica (1,7), são substituídos em (3.6), a concentração de elétrons n no fundo da banda de condução é expressa por

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (3.8)$$

sendo

$$N_C = 2 \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.9)$$

$N_C$  é a densidade efetiva de estados no fundo da banda de condução e  $m_n$  é a massa efetiva dos elétrons. A concentração de buracos p no topo da banda de valência pode ser deduzida de forma semelhante, sendo expressa por

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (3.10)$$

sendo

$$N_V = 2 \left( \frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{3/2} , \quad (3.11)$$

$N_V$  é a densidade efetiva de estados na banda de valência,  $E_V$  é a energia do topo da banda de valência, e  $m_p$  é a massa efetiva dos buracos.

Para as equações (3.8) e (3.10) foi tomado como referência, um nível arbitrário de energia, localizado logo acima do topo da banda de valência. Desta forma, a expressão abaixo é válida:

$$E_C - E_V = E_C + E_V = E_G \quad (3.12)$$

### 3.5- Posição do Nível de Fermi em Semicondutores Intrínsecos e Extrínsecos

Num semicondutor intrínseco, a concentração de elétrons,  $n$ , é igual à concentração de buracos,  $p$ . Desta forma, pelas Eqs. (3.8) e (3.10) tem-se

$$n = p = n_i = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (3.13)$$

Resolvendo-se a Eq. (3.13) com relação a  $E_F$  obtém-se

$$E_F = E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_V}{N_C} \quad (3.14)$$

ou, usando-se as relações (3.9) e (3.11):

$$E_F = E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{n_n}{m_n} \quad (3.15)$$

Para um semicondutor intrínseco,  $N_C = N_V$  e, como segue da equação (3.14), combinado com a relação (3.12), o nível de Fermi  $E_F$  localiza-se, aproximadamente, no meio da banda proibida (veja Fig. 3.3)

$$E_F \approx \frac{E_C + E_V}{2} \approx \frac{E_G}{2} \quad (3.16)$$

A concentração de elétrons num semicondutor intrínseco é dada pelo produto das equações (3.8) e (3.10), cuja expressão resultante é conhecida como "lei de ação das massas":

$$n_i^2 = n \cdot p = N_C N_V \exp(-E_G/kT) \quad (3.17)$$

$$n_i = (N_C N_V)^{1/2} \exp(-E_G/2kT) \quad (3.18)$$

A equação (3.18) mostra que para semicondutores intrínsecos, o número de elétrons livres existentes na banda de condução é função da largura da banda proibida do material e da temperatura a que o mesmo está submetido. Para o germânio, que tem  $E_G = 0,67$  eV, a concentração de portadores intrínsecos, à temperatura ambiente é  $n_i = 2,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

Para semicondutores extrínsecos, a condição de neutralidade é dada por

$$p + N_D - n - N_A = 0, \quad (3.19)$$

onde  $N_D$  e  $N_A$  representam, respectivamente, a concentração de centros de impurezas doadoras e aceitadoras completamente ionizados;  $n$  e  $p$  representam as concentrações de elétrons livres e buracos, respectivamente.

Num caso típico como o  $\text{TiO}_2$  parcialmente reduzido, em que o material se torna um semicondutor do tipo - n, tem-se que  $N_D \gg N_A$ ; conseqüentemente, a equação (3.19) torna-se

$$p + N_D - n = 0 \quad (3.20)$$

Num semicondutor do tipo - n pode-se supor que  $n \gg p$ . Assim, a equação (3.20) se transforma em

$$n \approx N_D \quad (3.21)$$

Substituindo-se este valor de  $n$  na equação (3.8), que dá a concentração de elétrons no fundo da banda de condução, encontra-se que o nível de Fermi,  $E_F$ , de um semicondutor tipo - n é dado por:

$$E_F = E_C - kT \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (3.22)$$

A concentração de buracos,  $p$ , pode ser determina

da das Eqs. (3.10) e (3.22). O resultado é:

$$p = \frac{N_C N_V}{N_D} \exp\left(-\frac{E_C - E_V}{kT}\right) \quad (3.23)$$

A lei de ação das massas mantém-se:

$$np = N_C N_V \exp(-E_G/kT) \equiv n_i^2 \quad (3.24)$$

Se em (3.24) substituiu-se  $n \approx N_D$ , encontra-se que  $p \approx n_i^2/N_D$ . Como  $N_D \gg n_i$ , fica mostrada a validade da suposição  $n \gg p$ . De forma análoga, pode-se determinar as concentrações de elétrons livres e buracos para um semiconductor tipo - p, no qual  $p \approx N_A$ . A posição do nível de Fermi,  $E_F$ , para um semiconductor tipo - n, é dada por

$$E_F = E_V + kT \ln \frac{N_V}{N_A} \quad (3.25)$$

Examinando a equação (3.22) nota-se que o nível de Fermi,  $E_F$ , de um semiconductor tipo - n se localiza abaixo do fundo da banda de condução  $E_C$  e estará tão mais próximo de  $E_C$  quanto maior for o número de doadores  $N_D$ . Num semiconductor tipo - p, o nível de Fermi  $E_F$ , (veja equação (3.25)) localiza-se acima do topo da banda de valência,  $E_V$ , e estará tão mais próximo de  $E_V$ , quanto maior for o número de aceitadores,  $N_A$ . Diagramas de energia para semicondutores extrínsecos, estão ilustrados na Fig. 3.4, onde as posições dos níveis de Fermi são apontados.

### 3.6- Absorção

O processo de absorção da luz por um semiconductor consiste na excitação de um elétron de um estado de mais baixa

energia para um estado de mais alta energia, cuja diferença é igual à energia do fóton incidente. A absorção é quantificada em termos do coeficiente de absorção,  $\alpha(h\nu)$ , definido (8) por

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{I(h\nu)} \frac{d[I(h\nu)]}{dx}, \quad (3.26)$$

onde  $I(h\nu)$  é a intensidade luminosa e  $\frac{d[I(h\nu)]}{dx}$  representa o decréscimo de  $I(h\nu)$  ao longo de sua trajetória de propagação.

Quando um sólido é iluminado com luz monocromática, a intensidade da luz decresce ao longo de sua trajetória de propagação  $x$ , de acordo com a lei

$$I = (1-R) I_0 e^{-\alpha x}, \quad (3.27)$$

onde

$I$  é a intensidade transmitida

$I_0$  é a intensidade da luz incidente em  $x = 0$

$x$  é a profundidade de penetração no sólido

$R$  é a refletividade na superfície

Se ao longo de um cristal a intensidade da luz monocromática incidente se mantém constante, isto é,  $I = (1-R)I_0$ , então o cristal não absorve naquela energia, ou seja,  $\alpha(h\nu) = 0$ .

Baseado neste conceito, é que a medida do espectro de absorção óptica de um semicondutor é usada para determinar sua estrutura de bandas. Assim, numa representação gráfica de  $\alpha(h\nu) \times h\nu$ , a frequência de corte  $\nu_c$ , para a qual  $\alpha(h\nu_c) = 0$ , determina a energia da banda proibida do semicondutor.

Nas figuras 3.5 e 3.6 estão ilustrados os espec

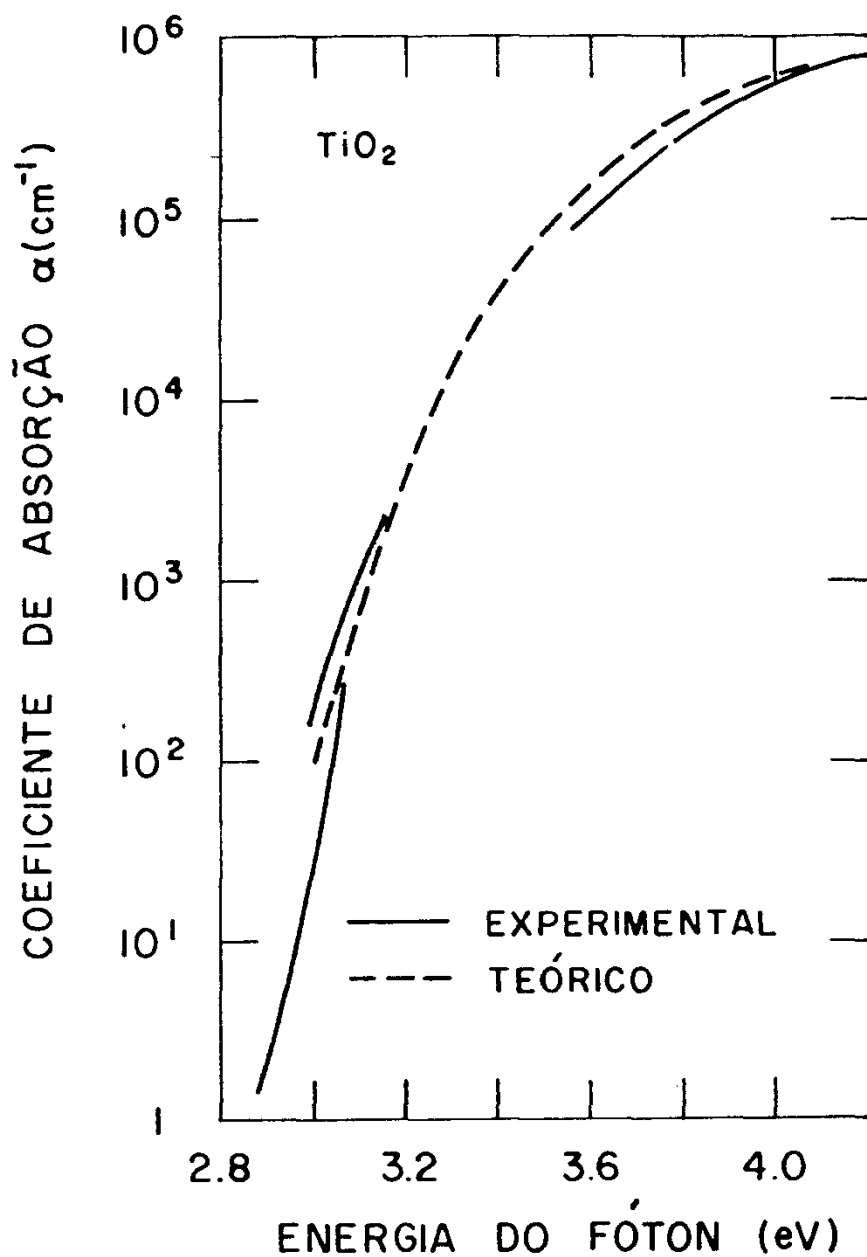


Fig. 3.5- Coeficiente de absorção do Rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) à temperatura ambiente, segundo Eagles (9).

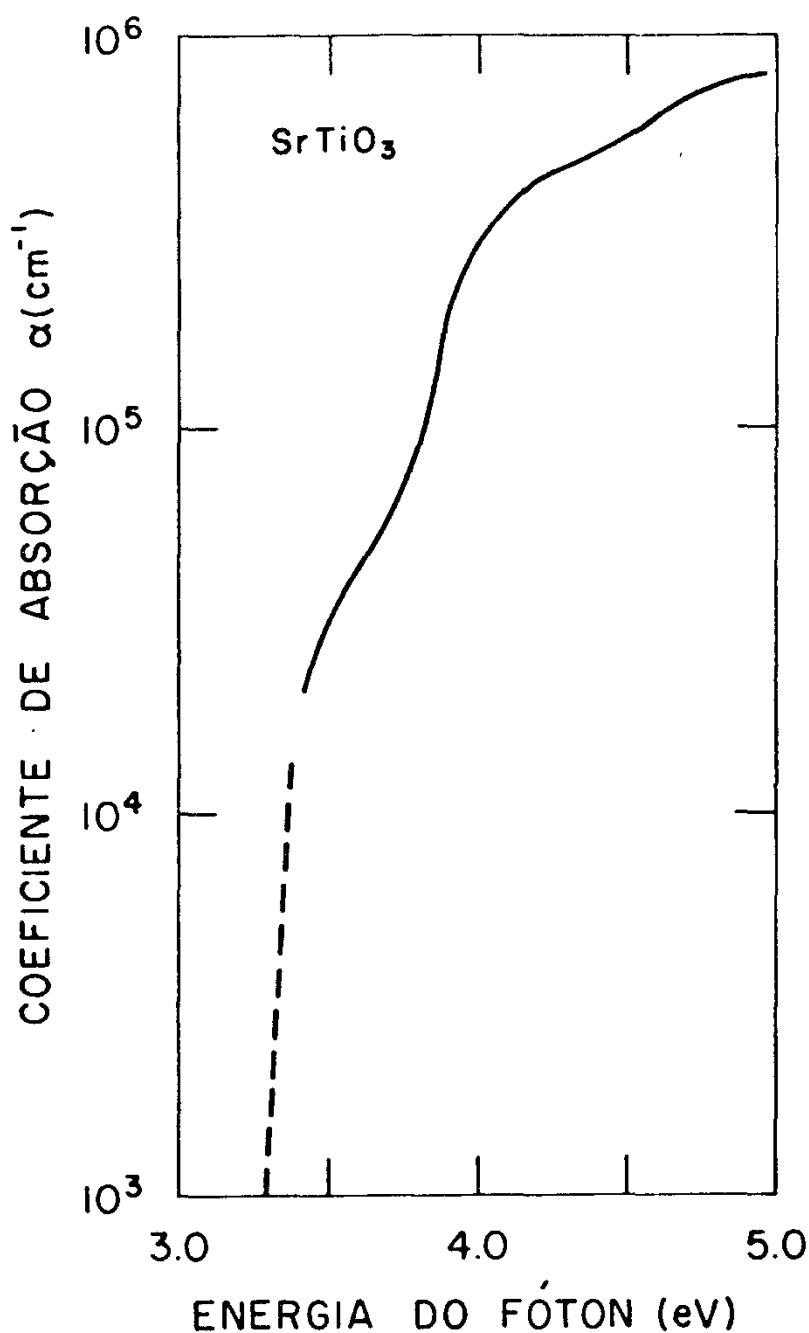


Fig. 3.6- Coeficiente de absorção do  $\text{SrTiO}_3$  à temperatura ambiente ( $\approx 300^\circ\text{K}$ ), segundo COHEN and BLUNT (10). A curva pontilhada foi calculada por aqueles autores e a curva cheia foi calculada por Cardona (13).

tros do coeficiente de absorção ótica do  $\text{TiO}_2$  e do  $\text{SrTiO}_3$ , respectivamente, dados por Eagles (9) e por Cohen e Plunt (10), considerado à temperatura ambiente. A figura 3.7 ilustra o coeficiente de absorção ótica do  $\text{BaTiO}_3$ , dado por CASELLA (11). Esses materiais apresentam uma banda proibida da ordem de 3 eV. A proximidade dos valores de  $E_G$  para esses três materiais é, pressivelmente, devida às transições (4,13,15) entre os estados O(2p) e Ti (3d). A natureza dessas transições, se diretas ou indiretas, pode ser revelada pela dependência do coeficiente de absorção com a energia do fóton. Perto e acima da borda de absorção, ou seja, próximo e acima da energia da banda proibida, o coeficiente de absorção é dado pela expressão (7,8,21)

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_G)^{n/2}}{h\nu}, \quad (3.28)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton,  $E_G$  é a energia da banda proibida,  $A$  é uma constante e  $n$  é um número inteiro que depende da natureza da transição :  $n = 1$  para transições diretas e  $n = 4$  para transições indiretas. O que distingue um tipo de transição da outra, é o fato de que o processo de transição eletrônica indireta ocorre com a emissão ou absorção simultânea de um fônon, para que o momentum seja conservado. Informações sobre o valor de  $E_G$  e a natureza das transições eletrônicas nos materiais usados neste trabalho, tomadas da literatura, são apresentadas na Tabela 3.1.

Como se pode observar da Tabela 3.1, há, ainda, uma certa controvérsia com relação à natureza da transição eletrônica na borda de absorção desses óxidos semicondutores.



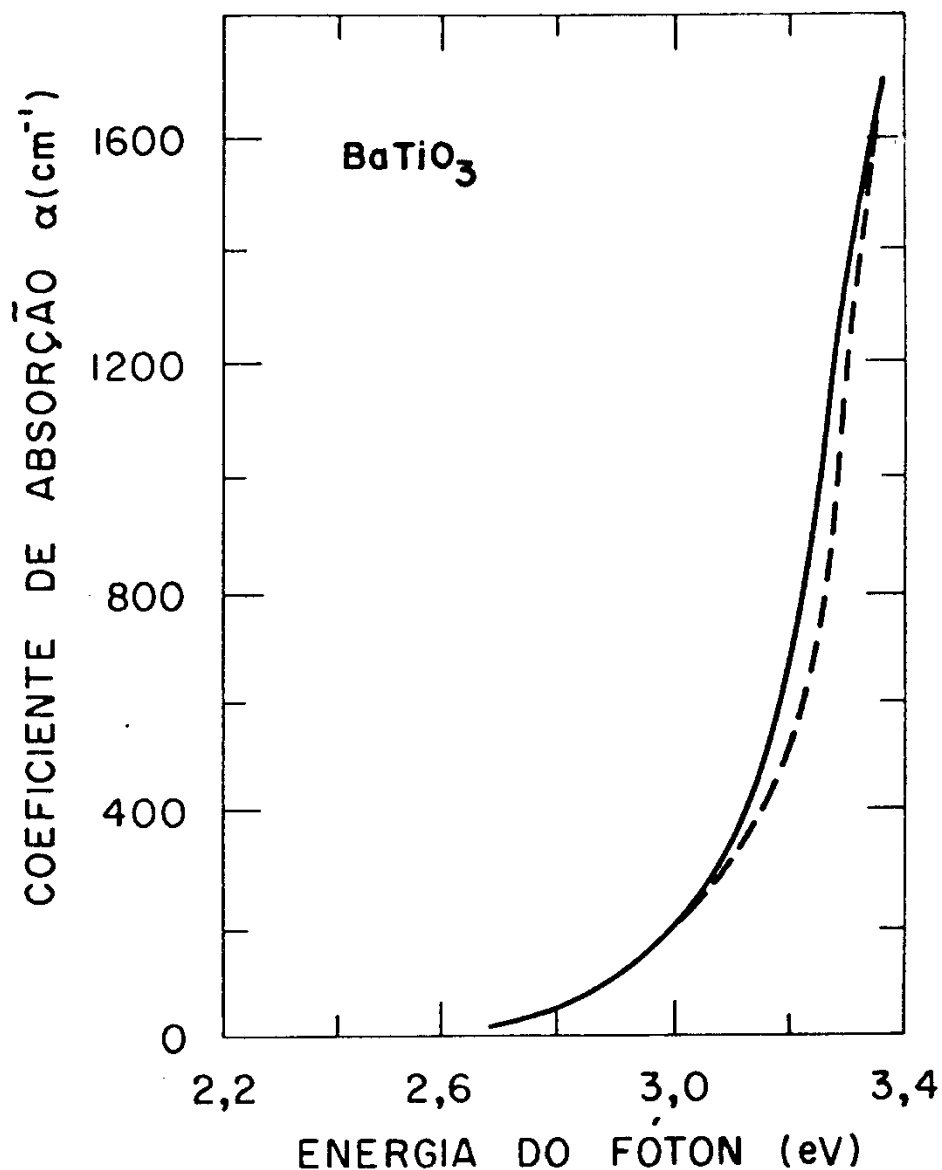


Fig. 3.7- Coeficiente de absorção do  $\text{BaTiO}_3$  à temperatura ambiente, segundo CASELLA and KELLER (11). A curva sólida representa  $\alpha$  e a curva pontilhada  $\alpha_{\perp}$ , isto é, os coeficientes de absorção para luz polarizada perpendicular e paralelamente ao eixo C do cristal.

TABELA 3.1

Energia da banda proibida e natureza das transições eletrônicas nos semicondutores usados.

Composto Semicondutor	$E_G$ ( eV)	Natureza da Transição
$TiO_2$	3,02 (2-4)	{ Indireta (3,14,22) Direta (16)
$SrTiO_3$	3,22 (12)	Provavelmente indireta (10,14,23)
$BaTiO_3$	3,15 (11)	Provavelmente direta (11)

### 3.7- Reflexão

No processo de conversão de energia, a luz que é refletida na superfície do semicondutor, pode constituir uma perda significativa. Considerando um feixe luminoso incidindo normalmente ( $\theta_i = 90^\circ$ ) à interface semicondutor-eletrólito, o coeficiente de reflexão,  $R$ , (refletividade) é dado por (8).

$$R_{90^\circ, \lambda} = \frac{(n_2 - n_1)^2 + \frac{\alpha \lambda}{4 \pi}}{(n_2 + n_1)^2 + \frac{\alpha \lambda}{4 \pi}} \quad (3.29)$$

onde  $n_2$  e  $n_1$  são as partes reais dos índices de refração do semicondutor e do meio que o rodeia respectivamente, no comprimento de onda  $\lambda$ ;  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do semicondutor

no comprimento de onda  $\lambda$ .

Para valores de energia próximos e abaixo da banda proibida, o termo  $\alpha\lambda/4\pi$  é, usualmente, pequeno, quando comparado com  $n_2 - n_1$ ; portanto,  $R$  é determinado por  $n_2$  e  $n_1$ :

$$R_{90^\circ, \lambda} = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (3.30)$$

Nas Figs. (3.8) e (3.9) apresentamos a refletividade  $R_{90^\circ, \lambda}^{\text{ar}}$  do  $\text{TiO}_2$  e do  $\text{SrTiO}_3$ , respectivamente, à temperatura ambiente, no intervalo entre 3,0 e 4,0 e V. Nesse mesmo intervalo a refletividade do  $\text{BaTiO}_3$  é aproximadamente a mesma (13). Note-se que esses espectros de refletividade são para uma interface semicondutor-ar, onde  $n_1 = 1$ . À temperatura ambiente, o índice de refração de uma solução 1M NaOH ou 1M KOH (17), para  $\lambda = 5893\text{\AA}$ , é  $n_1 = 1,35$ . Este valor pode ser considerado praticamente constante, no intervalo entre 3,0 e 4,0 eV, como acontece com a água destilada (18). Isto mostra que a refletividade,  $R_{90^\circ}$ , na junção semicondutor - eletrólito, para o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$ , assume valores bem menores que aqueles apresentados nas figuras (3.8) e (3.9), o que é favorável na conversão de energia. Como exemplo do que foi afirmado, tomemos o  $\text{SrTiO}_3$ , para o qual o índice de refração (13) em  $\lambda = 4000\text{\AA}$  (ou  $\lambda = 3,1$  eV) é  $n_2 = 2,65$ . As refletividades nas interfaces  $\text{SrTiO}_3/1\text{M KOH}$  e  $\text{SrTiO}_3/\text{ar}$ , calculadas da Eq. (3.30) para  $\lambda = 4000\text{\AA}$  resultam respectivamente:

$R_{90^\circ}^{1\text{M KOH}} = 10,5\%$  e  $R_{90^\circ}^{\text{ar}} = 20,4\%$ . Este último valor é comparável com aquele medido experimentalmente por Cardona(13), e apresentado na Fig. (3.9). Isto mostra uma certa vantagem das células de junção sólido/líquido sobre as células de junção sólido

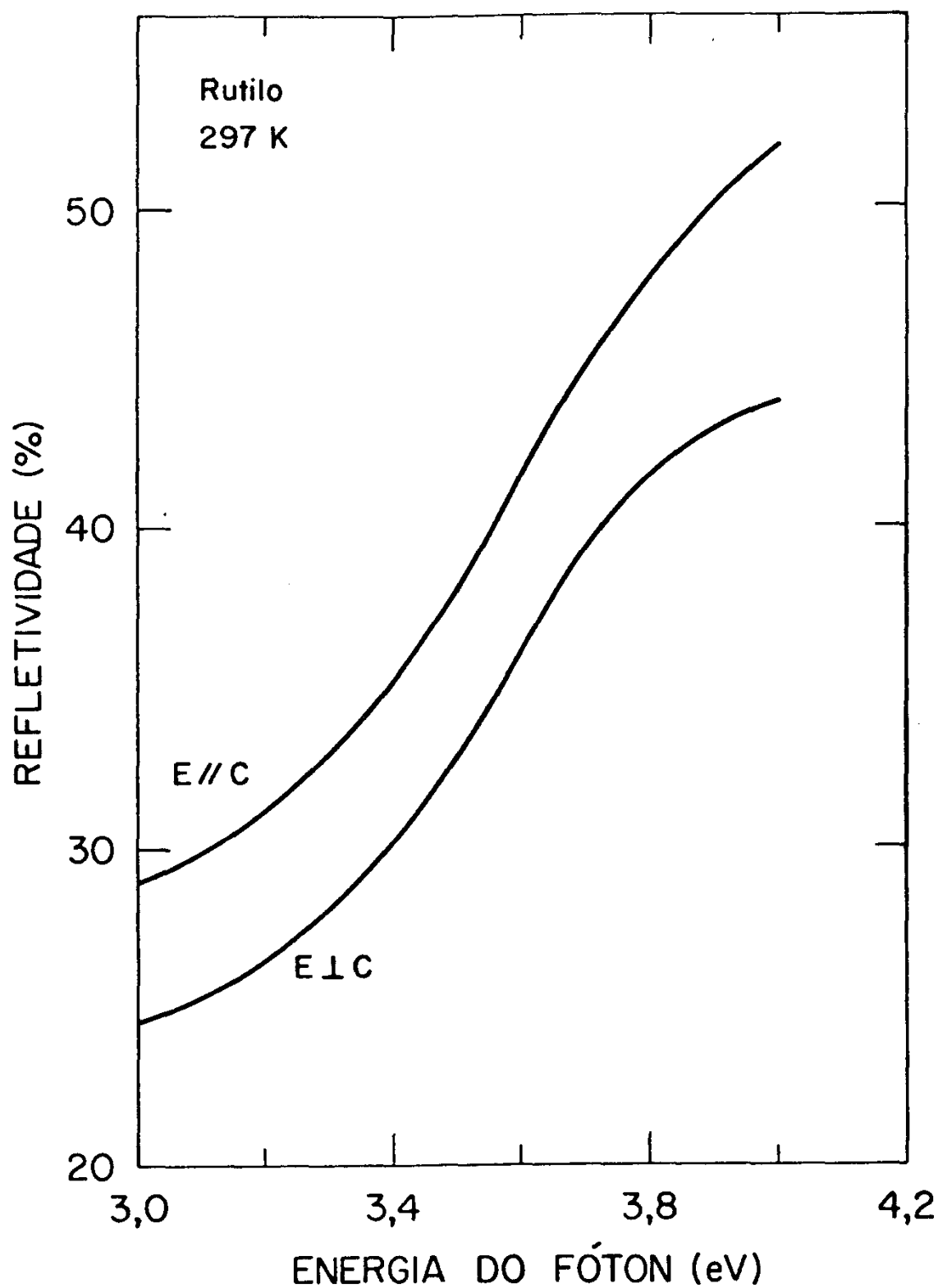


Fig. 3.8- Espectro de refletividade do rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) sintético, à temperatura ambiente, construído a partir dos resultados da referência 13.

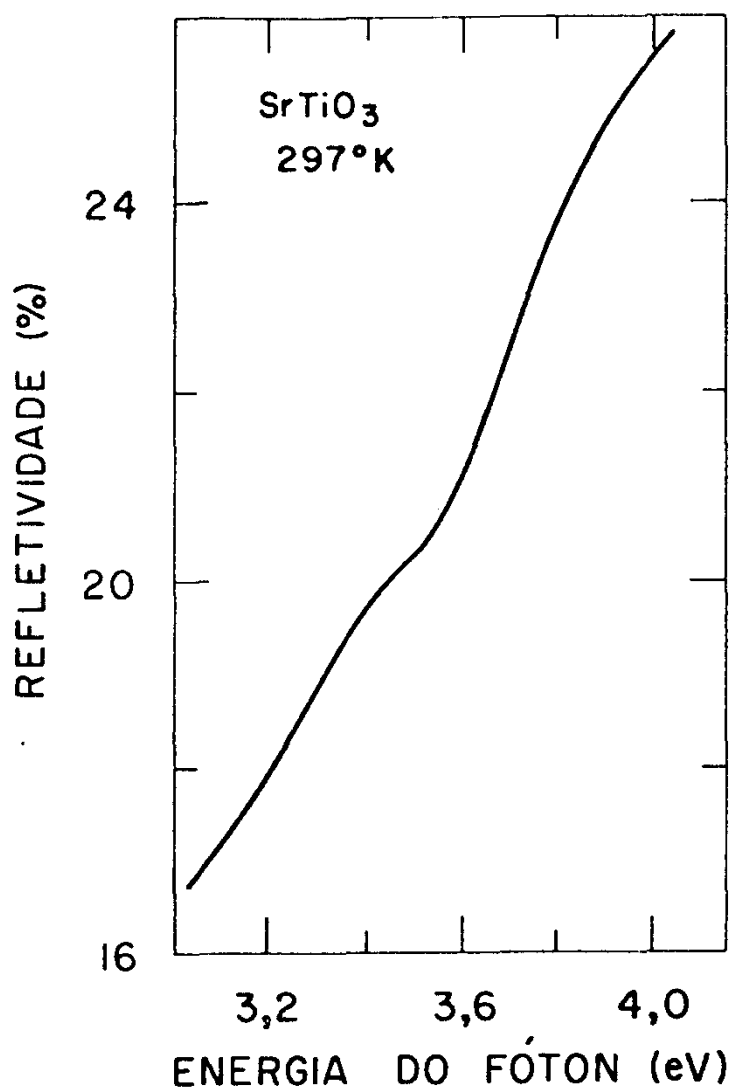


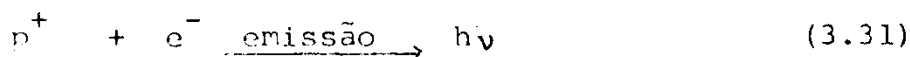
Fig. 3.9- Espectro de refletividade do  $\text{SrTiO}_3$ , conforme referências 10 e 13.

lido/ar. É conhecido, que em células solares convencionais, a alta refletividade (19) na junção semicondutor/ar pode ser diminuída pelo uso de revestimentos (20) ("coatings") anti-reflectivos, que sejam transparentes no intervalo de comprimento de onda de interesse. Isto, porém, demanda algumas operações técnicas adicionais. Tal processo, entretanto, não é possível ser usado na junção semicondutor/líquido das células fotoeletroquímicas, porque o desempenho destas depende crucialmente das propriedades da junção SE.

### 3.8- Fenômenos de Recombinação

Quando um semicondutor absorve luz de frequência apropriada, o seu equilíbrio é perturbado; aparece um excesso de elétrons livres e buracos, que são denominados de portadores de "não-equilíbrio". Após cessar o estímulo luminoso, o equilíbrio tende a se restabelecer no semicondutor, através de processos de recombinação do seguinte tipo (24):

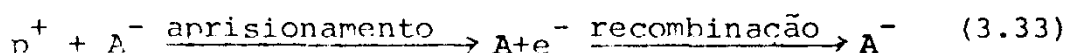
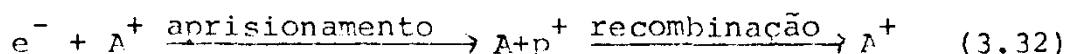
- 1- recombinação interbanda. Neste, o excesso de energia do elétron pode ser transmitido para a rede cristalina ou emitido em forma de radiação. Quando a transferência de elétron é direta, a segunda alternativa é mais provável (24) e a reação pode ser escrita como



onde se verifica que  $h\nu \leq E_G$ .

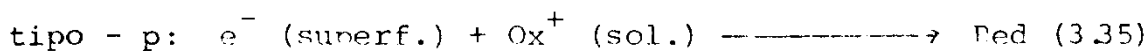
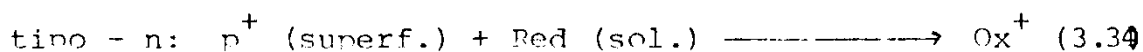
- 2- recombinação em níveis profundos de energia, conhecidos como armadilhas. Neste processo de recombinação, primeiro

um elétron da banda de condução BC, ou um buraco da banda de valência BV, passa para o nível eletrônico da armadilha  $A^+$  ou  $A^-$ ; esta, então, captura um buraco da BV ou um elétron da BC, ocorrendo a recombinação. As reações desse processo são:



3- recombinação em níveis da superfície. Este é um caso particular do segundo processo, em que os níveis de superfície agem como armadilhas.

Numa célula fotoeletroquímica, os portadores de não equilíbrio do eletrodo fotosensível sofrem a ação do campo elétrico intrínseco da junção semicondutor/eletrólito, podendo dar origem a uma reação eletroquímica. Esta, ocorre na superfície do semicondutor, envolvendo um componente oxi-redutor existente na solução. Dependendo do fato de o semicondutor ser tipo - n ou tipo - p, ocorrem as seguintes reações:



onde  $p^+$  (superfície) e  $e^-$  (superfície) são buracos ou elétrons que migram para a superfície do anodo ou do catodo,  $\text{Ox}^+$  e Red são as espécies oxidadas e reduzidas do componente oxi-redutor. São estas reações que mediam a fotocorrente externa da célula. A eficiência desta, terá pronunciada dependência dos processos

de recombinação dos tipos 2 e 3, os quais controlam o tempo de vida,  $\tau$ , dos portadores minoritários.



#### 4- PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS COM ELETRODOS SEMICONDUTORES

##### 4.1- Introdução

O estudo de fotoefeitos em sistemas eletroquímicos, teve como ponto de partida, as investigações feitas por BECQUEREL (1), em 1839, sobre o efeito da iluminação solar em um eletrodo semicondutor (Ag Cl). Decorridos mais de 100 anos este assunto voltou a ser estudado, mais profundamente, por BRATTAIN e GARRETT (2) numa investigação clássica dos efeitos da luz sobre o germânio em contato com um eletrólito. Em 1960 RICHARD WILLIAMS (3) estudou esse processo em vários compostos: CdS, CdSe, CuI, ZnO, ZnS, ZnTe, e GaAs. Em seguida, diversos materiais foram investigados (4-10). Uma grande parte das teorias fundamentais dos eletrodos semicondutores foi desenvolvida, independentemente, por MYAMLIN e PRESKOV (11) e por GERISCHER (12-15). - Quando um eletrodo semicondutor é iluminado com luz de energia maior do que a energia da banda proibida do material, altas densidades de fotocorrente podem ser observadas. Essas fotocorrentes podem alcançar uma eficiência quântica de 100% da luz absorvida. Os fotoefeitos em semicondutores são devidos à geração de pares elétron-buraco pela absorção da luz. Se esses pares são gerados numa região onde existe um campo elétrico, eles são separados em sentidos opostos, dando origem a fotocorrentes ou a fototensões. Uma situação deste tipo é encontrada em uma interface semicondutor/eletrólito. Ali, como parte de uma dupla camada elétrica, é formada uma camada de carga espacial no semicondutor, que controla a diferença de potencial entre as duas fases em contato (potencial do eletrodo). O Campo elétrico intrínseco dessa camada de carga

espacial é bastante intenso, ( $10^4 - 10^5$  V/cm) e constitui a força impulsora para fotocorrentes e fototensões em eletrodos semicondutores, numa completa analogia aos fotoefeitos em junções p-n ou barreiras Schottky de fotocélulas convencionais de estado sólido (16-18).

Apesar do grande avanço na compreensão dos fotoefeitos em junções semicondutor/eletrólito, alcançado na década de 60, pouca atenção foi dada, até o início da década de 70, a uma possível aplicação desses efeitos para conversão de energia. FUJISHIMA e HONDA (19), em 1971, foram os primeiros a discutirem a possibilidade da aplicação potencial dos efeitos fotoeletroquímicos em superfícies de semicondutores para conversão e armazenamento da energia solar. Eles usaram um eletrodo semicondutor de n-TiO<sub>2</sub> e um contra eletrodo de platina, ambos em contato com um eletrólito aquoso. A reação do sistema foi a fotoeletrólise da água, com O<sub>2</sub> evoluindo do eletrodo de n-TiO<sub>2</sub> iluminado, e H<sub>2</sub> do contra eletrodo de platina.

#### 4.2- Dinâmica da Interface Semicondutor/Eletrólito

Quando um semicondutor (fase sólida) é posto em contato com um eletrólito (fase líquida), que contenha um sistema oxi-redutor uma situação de equilíbrio eletroquímico será alcançada, através de permuta de elétrons entre as duas fases. O equilíbrio será atingido, quando o nível de Fermi do semicondutor se igualar ao nível de Fermi do eletrólito, formando, em consequência, uma dupla camada elétrica entre o semicondutor e o eletrólito. A estrutura dessa camada depende, principalmente, da concentração dos portadores de carga, móveis e imóveis, em ambos os lados da interface.

Se um semiconductor tipo - n, o seu nível de Fermi está, inicialmente, acima do nível de Fermi do eletrólito, o equilíbrio entre os dois níveis de Fermi (ou potenciais eletroquímicos) ocorre em virtude da transferência de elétrons do semiconductor para o eletrólito. Se o semiconductor tem uma densidade de elétrons livres abaixo de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , uma região espacial de cargas positivas (camada de depleção) de largura apreciável ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), é formada no lado do semiconductor. Como resultado, os extremos das bandas de condução e de valência ficam encurvadas, de modo a estabelecer uma barreira de potencial à transferência de elétrons do semiconductor para o eletrólito. Uma situação análoga, porém inversa, ocorre com semicondutores tipo - p, que tenha, o seu nível de Fermi abaixo do nível de Fermi do eletrólito.

A neutralidade elétrica do sistema, impõe a existência de uma contra carga iônica no eletrólito, que pode ser representada, com boa aproximação, como sendo localizada em um plano, numa distância finita da superfície, para eletrólitos com concentrações acima de  $10^{-2} \text{ M}$ . Esse plano é conhecido como o plano da dupla camada de Helmholtz (20) ou plano exterior de Helmholtz (OHP).

A distribuição de cargas no semiconductor é muito semelhante a distribuição de cargas de uma dupla camada difusa\* num eletrólito diluído. Em semicondutores, são perfeitamente normais concentrações de portadores de  $10^{13}$  a  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , enquanto que numa solução eletrolítica de  $10^{-2} \text{ M}$ , a concentração de portadores é de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Considerando, que de acordo com a teoria de GOUY-CHAPMAN (20), a extensão de uma dupla camada difusa é proporcional ao inverso da raiz quadrada da concentração de portadores, esta relação numérica indica que numa interface semicon-

---

(\*) Modelo sugerido por Gouy-Chapman (20) para a distribuição de cargas elétricas do lado do eletrólito, numa junção sólido-líquido.

dutor/eletrolito, SE, o eletrólito se comporta mais aproximadamente a um bom condutor, do que propriamente o semicondutor. Em vista disto, a distribuição de cargas numa interface semicondutor/eletrolito apresenta uma configuração que é o inverso daquela que existe numa interface metal/eletrolito

A queda de potencial,  $\phi_{CE}^0$ , na camada de carga espacial, é igual à diferença entre o nível de Fermi,  ${}^0E_F$ , do semicondutor, se ele está livre de cargas em excesso, (situação de banda plana), e do nível de Fermi do sistema oxi-redutor,  $E_{F,redox}$ . Para um único sistema oxi-redutor, R/O, tal como o  $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{4-}$ , o nível de Fermi,  $E_{F,redox}$ , é equivalente ao potencial padrão de equilíbrio,  $V^0$ , usado pelos eletroquímicos, e está relacionado a essa escala por

$$E_{F,redox} = \text{Const}^e - q V^0 \quad (4.1)$$

$V^0$  é medido com relação a um eletrodo de referência<sup>+</sup>, e a constante define a energia livre do elétron no eletrodo de referência. Isto significa que o nível de Fermi, na Eq. (4.1) está referido ao nível de vácuo do elétron, como é usual em física de estado sólido. Para o eletrodo padrão de hidrogênio, tomado como referência, a constante tem um valor de  $-4,8 \text{ eV}$  (21,22).

Existe um potencial oxi-redutor particular, cuja energia,  $E_{F,redox} = {}^0E_F$ , para o qual não há qualquer excesso de cargas no semicondutor. Neste caso, não há encurvamento ("band bending") das bandas de condução e valência do semicondutor; ou seja, as bandas são planas desde o interior do semicondutor até à superfície. Esse potencial é chamado de "potencial de banda plana" ("flat band potencial") (23),  $V_{BP}$ . Considerando que o nível de Fermi,  ${}^0E_F$ , do semicondutor é controlado pela natureza

---

+ Veja na Ref. 20, informações sobre eletrodos de referência.

química e concentração do dopante, vê-se que o valor  $V_{BP}$  depende das propriedades do semicondutor e constitui um parâmetro crítico na caracterização deste. A magnitude de  $V_{BP}$  também depende da composição do eletrólito, visto que, duplas camadas iônicas, ou camadas de dipolos orientados, são formadas por interações específicas com íons ou moléculas polares (11,12). A presença dessas camadas modifica o trabalho para o elétron ser transferido do semicondutor para o eletrólito, alterando, portanto, o entortamento das bandas ("band bending"). Este efeito é semelhante ao que ocorre numa junção Schottky, semicondutor/metal, onde a barreira de potencial e o entortamento das bandas sofrem, usualmente, forte influência da presença de estados de superfície no semicondutor (24-26).

A Fig. 4.1 mostra um modelo da interface entre um semicondutor tipo - n e um eletrólito simples, dispondo de um único par oxi-redutor, R/O. Ali estão ilustrados os níveis de energia permitidos para elétrons, em três fases adjacentes: o semicondutor, a solução aquosa e um eletrodo tomado como referência (Eletrodo Saturado de Calomelano, ESC), imerso na solução. Em tal representação, a condição de equilíbrio é comparada com a condição de banda plana, antes do contato entre o semicondutor e o eletrólito, em termos do esquema de bandas de energia para a interface SE. O entortamento das bandas,  $^0E_{EB}$ , em  $x=0$ , na condição de equilíbrio, é dado pela diferença entre  $^0E_F$  e  $E_F$ . Neste caso como pode ser deduzido da Eq. (4.1),

$$^0E_{EB} = ^0E_F - E_F = E_{BP} - E_{F,redox} = q (V^0 - V_{BP}) \quad (4.2a)$$

Para um valor  $V$  qualquer, o entortamento das bandas,  $E_{EB}$ , é dado por

$$E_{EB} = q \phi_{CE} = q (V - V_{BP}) \quad (4.2b)$$

Em termos da queda de potencial,  $\phi_{CE}^0$ , na camada de carga espacial, e da largura,  $L$ , dessa camada,  $E_{EB}$  pode ser expresso(27) por

$$E_{EB} = q \phi_{CE}^0 \left( \frac{x^2}{L^2} - \frac{2x}{L} + 1 \right) + kT \quad (4.3)$$

$$0 \leq x \leq L$$

Para  $x = 0$ , tem-se que  $E_{EB}^0 \approx q \phi_{CE}^0$ , onde  $\phi_{CE}^0$  representa a queda de potencial na região de carga espacial na condição de equilíbrio. Da (4.2b),  $\phi_{CE}^0$  pode ser expresso por

$$\phi_{CE}^0 = (V^0 - V_{BP}) = {}^0V_{EB}, \quad (4.4)$$

que define o potencial de entortamento das bandas, ou barreira de potencial da junção SE.

Convém notar da Fig. 4.1, que as bandas se comportam como se fossem fixas suas energias na superfície (28). Isto é explicável, pelo fato de que a afinidade eletrônica,  $\chi$ , do semicondutor é uma propriedade intrínseca deste, independentemente, portanto, do potencial do eletrodo.

Na região do eletrólito, a energia de um elétron solvatado ("livre") na solução é indicada por uma linha sólida. O conceito de um elétron solvatado, dado aqui, serve apenas como ligação com o diagrama sólido/gás - o elétron livre no vácuo é análogo ao elétron solvatado num líquido (29,30).  $\phi_H$  representa a queda de potencial na dupla camada de Helmholtz. Finalmente, na região do eletrodo de referência, é indicada a posição do nível de Fermi no contato metálico (mercúrio),  $E_F(Hg)$ , do Eletrodo Saturado de Calomelano (ESC), usado comumente como referência nas medidas eletroquímicas. Isto serve para ilustrar o potencial

oxi- redutor padrão,  $V^0$ , assim como a diferença de potencial  $V$ , do semicondutor, da maneira que é medida experimentalmente. As escalas de energia, usadas pelos físicos e pelos eletroquímicos, estão colocadas ao lado, para comparação. Foi usado o valor - de -4,8 eV para a constante de transformação das escalas:

Da Fig. 4.1 vê-se que o potencial de banda plana  $V_{BP}$  pode ser escrito como:

$$V_{BP} = \left( \chi + \frac{\Delta E_F}{q} \right) + \phi_H = \phi_{SC} + \phi_H \quad (\text{Escala Física}) \quad (4.5)$$

ou

$$V_{BP} = \phi_{SC} + \phi_H - 4,8 \quad (\text{Escala Eletroquímica: ENH}) \quad (4.6)$$

onde  $\chi$  é a afinidade eletrônica do semicondutor,  $\phi_{SC}$  é a função trabalho do semicondutor,  $\Delta E_F$  é a diferença entre o nível de Fermi e o fundo da banda de condução do semicondutor,  $\phi_H$  é a queda de potencial na camada de Helmholtz, e 4,8 é o fator de escala que relaciona as escalas distintas, usadas por físicos e por eletroquímicos.

Como neste trabalho foi usado como eletrodo de referência, o Eletrodo saturado de Colomelano (ESC), de agora em diante os potenciais serão sempre referidos ao ESC. Neste caso convém lembrar, que a constante,  $U_0$ , que relaciona o ESC ao vácuo, está 0,24V mais positiva do que o ENH(17). A expressão (4.6) deve, então, ser reescrita:

$$V_{BP} = \phi_{SC} + \phi_H - 5,04 \quad (\text{V vs. ESC}) \quad (4.6a)$$

Fig. 4.1 - Diagrama dos níveis de energia do elétron, em três fases adjacentes: semicondutor, eletrólito e eletrodo de referência. Ao lado para efeito de comparação, estão mostrados as escalas de energia usadas na Física e na Eletroquímica.

$^{\circ}E_C, E_C$ e $^{\circ}E_V, E_V$	=	energias do fundo da banda de condução e do topo da banda de valência na condição inicial (banda plana) e em equilíbrio
$^{\circ}E_F, E_F$	=	nível de Fermi do semicondutor na condição inicial e no equilíbrio.
$\phi_{SC}$	=	função trabalho do semicondutor.
$\chi$	=	afinidade eletrônica do semicondutor.
$\phi_{CE}^{\circ}$	=	altura da barreira de potencial da junção SE.
$\phi_H$	=	queda de potencial na camada de Helmholtz.
$V^{\circ}$	=	potencial oxi-redutor padrão
$U_O$	=	constante de transformação das escalas física e eletroquímica.
$R/O$	=	par oxi-redutor
$E_{F, redox}$	=	nível de Fermi do eletrólito
$V_{BP}$	=	potencial de banda plana
$\delta$	=	espessura da camada de Helmholtz
$E_F (H_g)$	=	nível de Fermi no contato de mercúrio do eletrodo de referência (EDC).
$V$	=	diferença de potencial medida no voltímetro, relativa ao ESC.





#### 4.2(a) Capacitância Diferencial

Talvez a melhor evidência da validade do modelo proposto para interface semicondutor/eletrolito, venha dos estudos de capacitância. Convém lembrar que qualquer dupla camada elétrica tem a capacidade de armazenar cargas. Na interface SE a distribuição de cargas, em ambos os lados do contorno de fase, pode ser descrita em termos de um modelo de capacitores. Neste modelo, considera-se as cargas em equilíbrio em ambas as fases, separadamente, conforme está esquematizado na Fig. 4.2. Nessa figura estão representados os principais tipos de cargas que contribuem para a dupla camada (12):

- $q_{CE}$  - carga espacial no semicondutor;
- $q_{ES}$  - carga armadilhada nos estados de superfície;
- $q_{ad}$  - cargas de íons ou grupos ionizados, adsorvidos na superfície do semicondutor;
- $q_{EL}$  - contra carga iônica no eletrólito.

A eletroneutralidade do sistema impõe que:

$$q_{CE} + q_{ES} + q_{ad} + q_{EL} = 0 \quad (4.7)$$

A distribuição de energia de portadores no semicondutor, sejam elétrons ou buracos, pode ser aproximada pela estatística de Boltzman, conforme foi frisado no capítulo 3, desde que a concentração não atinja o nível de degenerescência. A mesma estatística é aplicada para íons ou grupos iônicos adsorvidos na superfície. A ocupação de estados doadores ou aceitadores e de estados de superfície, entretanto, é descrita pela estatística de Fermi Dirac (12,32). Pela aplicação destas leis básicas, as correlações

entre densidade de carga e potencial eletrostático foram deduzidas (12), permitindo uma comparação com dados experimentais. Como é difícil medir valores absolutos de excesso de cargas, a informação mais valiosa é obtida da medida de capacitância diferencial,  $C$ , definida por  $dq/d\phi$  ( $\phi$  é o potencial), que pode ser determinada para tais regiões.

Para se medir capacitância diferencial usa-se um sistema de três eletrodos e um potenciostato. A variação de potencial do eletrodo de trabalho é medida em relação a um eletrodo de referência não polarizável (20) (em geral o ESC). Com um arranjo deste tipo, apenas as capacitâncias diferenciais da interface semicondutor/eletrólito e da solução entre o eletrodo de trabalho (em nosso caso o semicondutor) e o eletrodo de referência são medidas. ( Ver técnicas de medidas no Cap. 5).

Uma interface semicondutor/eletrólito com uma distribuição de cargas como aquela apresentada na Fig.4.2(a), pode ser descrita por um modelo de dois conjuntos de capacitores em paralelo, ligados em série, como mostra a Fig.4.2(b). Como neste modelo está sendo considerado um eletrólito concentrado, o capacitor que representaria a região de carga difusa no eletrólito, ou região de Gouy - Chapman (20), não aparece. Desta forma, a capacitância total mensurável,  $C$ , da dupla camada é dada por

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{CE} + C_{ES}} + \frac{1}{C_H + C_{ad}}, \quad (4.8)$$

onde  $C_{CE}$  é a capacitância da região de carga espacial,  $C_{ES}$  é a capacitância dos estados de superfície,  $C_H$  é a capacitância da camada de Helmholtz e  $C_{ad}$  é a capacitância das espécies ionizadas e adsorvidas na superfície.

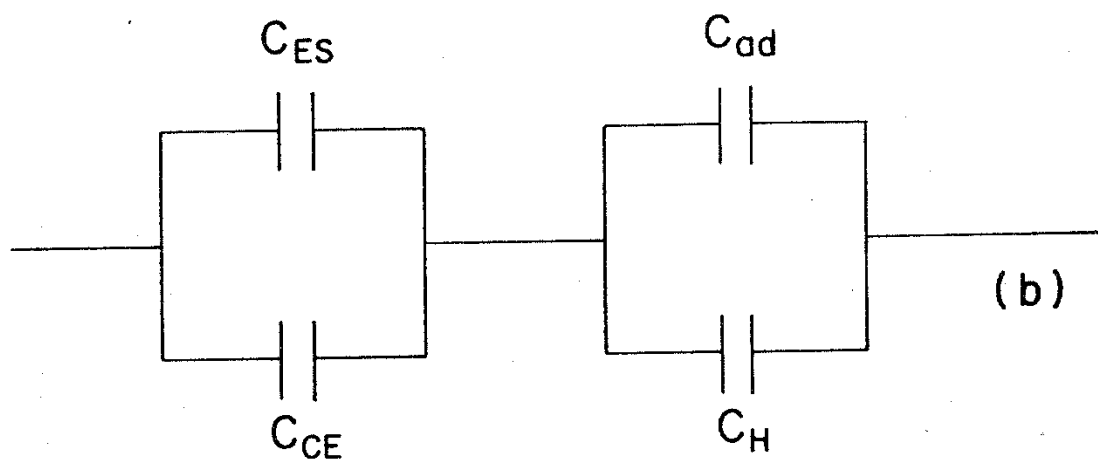
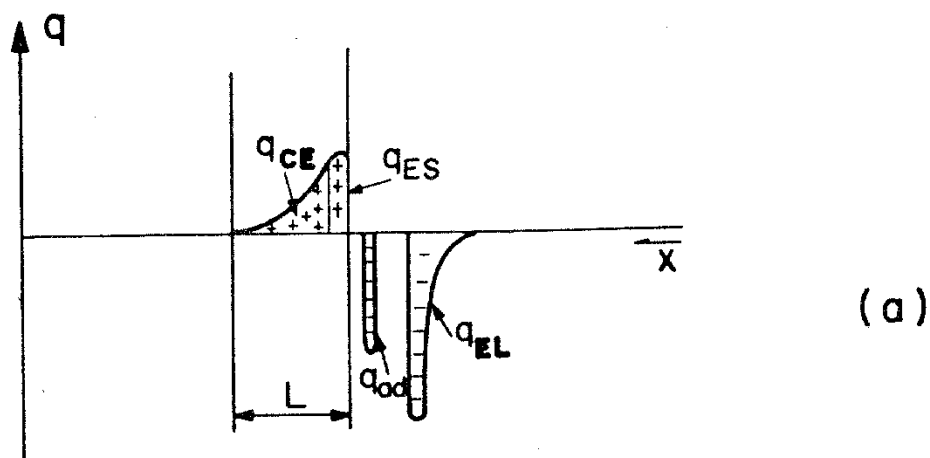


Fig. 4.2- (a) Distribuição espacial de cargas elétricas em ambos os lados de uma interface semicondutor tipo-n/eletrólito.

(b) Circuito equivalente para a capacitância interfacial.

Tomkiewicz (32) apresenta um modelo de distribuição de cargas na interface SE para o  $\text{TiO}_2$ , onde ele engloba como estados de superfície, tanto espécies adsorvidas como estados de Tamm e Schokley. (Ver definição desses estados na Referência 11) O único requisito para esta suposição é que a ocupação desses estados abedeça a estatística de Fermi - Dirac. Adotando-se esse modelo (veja Fig. 4.3) a capacitância  $C$  é dada por

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{CE} + C_{ES}} + \frac{1}{C_H} \quad (4.9)$$

Em geral, as medidas de capacitância interfacial são feitas por técnicas envolvendo também um sinal alternado externo, que é somado ao potencial contínuo aplicado ao eletrodo; isto, para estudar o comportamento da capacitância em função da frequência. A capacitância dos estados de superfície mostram uma dependência com a frequência, dada por (12)

$$C_{ES}(\omega) = A C_{ES}(\omega=0) \cdot \frac{1-i\omega \tau_A}{1+\omega^2 \tau_A^2} + D C_{ES}(\omega=0) \cdot \frac{1-i\omega \tau_D}{1+\omega^2 \tau_D^2} \quad (4.10)$$

onde  $A C_{ES}(\omega=0)$  e  $D C_{ES}(\omega=0)$  são os valores de equilíbrio das capacitâncias dos estados de superfície do tipo aceitador e doador (ver Eq. 2.18, referência 12);  $\tau_A$  e  $\tau_D$  são os tempos de relaxação dos estados aceitadores e doadores, respectivamente;  $i$  é a unidade imaginária. A Eq. (4.10) é válida para frequências  $\omega$  próximas a  $1/\tau_A$  ou  $1/\tau_D$ . Quando  $\omega$  atinge o valor  $1/\tau_A$  ou  $1/\tau_D$ , a capacitância é proporcional a  $1/\omega^2$ . Portanto, para altas frequências,  $C_{ES}$  pode ser desprezada.

Considerando, então, o caso em que  $C_{ES} \approx 0$  (nenhum

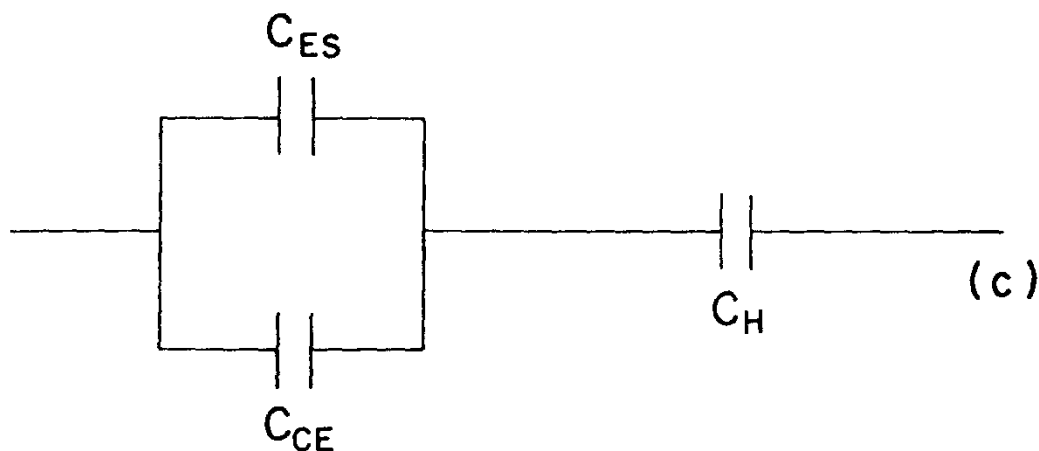


Fig. 4.3- Circuito equivalente para a capacitância interfacial do  $n\text{-TiO}_2$ /eletrólito, segundo TOMKIEWICKZ (30).

estado de superfície ou  $\omega$  muito grande), a capacitância mensurável fica restrita a

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{CE}} + \frac{1}{C_H} \quad (4.11)$$

Neste caso, uma variação  $\Delta V$ , na diferença de potencial,  $V$ , que é controlada pelo experimentador, pode ser escrita como

$$\Delta V = \Delta \phi_{CE} + \Delta \phi_H \quad (4.12)$$

Na ausência de estados de superfície, cálculos efetuados (27) para o  $TiO_2$  e o  $BaTiO_3$  numa solução de  $KCl$  0,5M, mostram que  $\Delta \phi_H$  é desprezível frente a  $\Delta \phi_{CE}$ . Também para o  $TiO_2$ , em diversos eletrólitos com concentração ~0,3M, foi mostrado experimentalmente (32) que a capacitância de Helmholtz é bastante alta ( $64 \pm 20 \mu F/cm^2$  em  $pH = 2,7$ ;  $43 \pm 20 \mu F/cm^2$  em  $pH = 6,5$  e  $31 \pm 10 \mu F/cm^2$  em  $pH = 13$ ). Por conseguinte, as seguintes aproximações podem ser consideradas para eletrólitos concentrados:

$$\Delta \phi_H \ll \Delta \phi_{CE} \quad (4.13a)$$

ou

$$C_H \gg C_{CE} \quad (4.13b)$$

Num caso em que (4.13b) é válida, a capacitância total mensurável da interface SE representa a capacitância da camada de carga espacial:

$$C \approx C_{CE} \quad (4.14)$$

$$\Delta V \approx \Delta \phi_{CE} \quad (4.15)$$

Isto quer dizer, que somente a distribuição de cargas dentro do semiconductor sofre variações, como consequência da variação  $\Delta V$  no potencial aplicado; e são essas variações de cargas, que controlam a capacitância diferencial da interface.

Para semicondutores tipo - n, com uma larga banda proibida ( $E_G \geq 2,0$  eV), a região de carga espacial constitui a camada de deplexão, relativa a elétrons, na qual o excesso de cargas é constituído por doadores ionizados. Se os doadores existentes no interior do semiconductor estão completamente ionizados, a capacitância diferencial dessa região, conforme é mostrado no Apêndice , é dada por (23)

$$C_{CE} = \frac{q^2 N_D \epsilon \epsilon_0}{2kT} \cdot \frac{e^y - 1}{e^y - y - 1^{1/2}}, \quad (4.16)$$

onde  $C_{CE}$  é a capacitância da carga espacial por unidade de área;  $q$  a carga do elétron;  $N_D$ , a concentração de doadores, completamente ionizados;  $\epsilon$  e  $\epsilon_0$ , a constante dielétrica do semiconductor e do vácuo, respectivamente;  $kT$ , tem o valor usual  $\approx 0,02569$  e V à temperatura ambiente e  $y = q \phi_{CE} / kT$ , sendo  $\phi_{CE}$  a queda de potencial através da camada de carga espacial.

Sob condições em que  $y$  é fortemente negativo, o que implica  $e^y \ll 1$  e  $-y \gg 1$ , a Eq. (4.16) pode ser escrita como:

$$C_{CE} = \left( \frac{q^2 N_D \epsilon \epsilon_0}{2kT} \right)^{1/2} \frac{1}{\left\{ \phi_{CE} - \frac{kT}{q} \right\}^{1/2}} \quad (4.17)$$

O valor de  $y$  será fortemente negativo, quando as bandas do semiconductor estiverem encurvadas para cima. Desde que  $\phi_{CE} = (\phi_s - \phi_i)$  e  $\phi_s < \phi_i$ , onde  $\phi_s$  e  $\phi_i$  são os potenciais na superfície e no interior do semiconductor, isto ocorrerá em polarizações anódicas ou catódicas, com a condição de que



$$|\phi_{CE}| > 10 \frac{kT}{q} (\approx 250 \text{ mV à temperatura ambiente}).$$

A queda de potencial na região de carga espacial,  $\phi_{CE}$ , pode ser escrita como

$$\phi_{CE} = V - V_{BP} \quad (4.18)$$

onde  $V$  é o potencial do eletrodo semiconductor, medido em relação ao ESC e  $V_{BP}$  é o potencial de banda plana, também medido em relação ao ESC.

Para tratamento dos dados experimentais a Eq.(4.17) pode ser escrita numa forma simplificada, onde  $\phi_{CE}$  é substituído pela expressão (4.18), como

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V - V_{BP} - kT/q)}{q\epsilon\epsilon_0 N_D} = \frac{1,41 \times 10^{32} (V - V_{BP} - kT/q) [F^{-2} - cm^4]}{\epsilon N_D} \quad (4.19)$$

Esta equação é conhecida como a equação de Mott - Schottky (33-35). Ficará provada a validade das hipóteses feitas na sua dedução, se for encontrada uma relação linear entre os valores experimentais de  $1/C^2$  e o potencial  $V$  do eletrodo; isto, com a consideração de que  $N_D$  e  $\epsilon$  sejam realmente constantes em todo o intervalo de potencial  $V - V_{BP}$ . A linearidade de  $1/C^2$  vs.  $V$  também implicará ausência de estados de superfície.

Da reta  $\frac{1}{C^2}$  vs.  $V$  é possível calcular a densidade de doadores,  $N_D$ , e o potencial de banda plana,  $V_{BP}$ . O primeiro é calculado do coeficiente angular da reta, pela expressão

$$\text{coef. ang.} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_D} = \frac{1,41 \times 10^{32}}{\epsilon N_D}, \quad (4.20)$$

e o segundo é calculado da interseção da reta com o eixo  $V$ , que ocorre num potencial  $V_i$ , dado por

$$V_i = V_{BP} + \frac{kT}{q} \quad (4.21)$$

#### 4.2 (b) O Potencial de Banda Plana

O conhecimento do potencial de banda plana,  $V_{BP}$  é muito importante, porque permite determinar a posição das bandas de condução e valência ( $^{\circ}E_C$  e  $^{\circ}E_V$ ) na superfície do semiconductor, em relação à escala do par oxi-redutor padrão. (A relação entre o nível de Fermi  $^{\circ}E_F$  do semiconductor na condição de banda plana e  $V_{BP}$  é dada por:

$$^{\circ}E_F = \text{Const}^e - q V_{BP} \quad (4.22)$$

Agora, se a Eq. (4.22) é combinada com a (3.22), a posição da banda de condução,  $^{\circ}E_C$ , na superfície, é determinada. Resulta, então,

$$^{\circ}E_C = \text{Const}^e - q V_{BP} + kT \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (4.23)$$

O significado de cada um dos parâmetros da Eq. (4.23) já foi dado anteriormente. Para determinar-se o valor de  $^{\circ}E_V$ , é bastante conhecer a largura da faixa proibida,  $E_G$ , do semiconductor e substituir na Eq. (3.12).

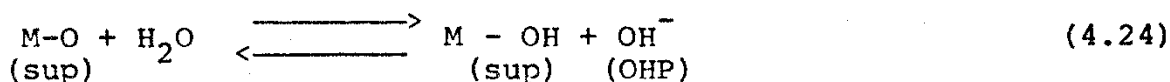
O posicionamento correto dessas bandas, constitui-se um fator crítico para a compreensão dos processos energéticos que ocorrem numa célula fotoeletroquímica.

O potencial de banda plana varia com o pH da solução, como tem sido observado para diversos óxidos semicondutores (36,37). Para explicar tal comportamento, supõe-se que quando o semiconductor entra em contato com um eletrólito aquoso, os óxidos metálicos da superfície são hidratados, formando, em consequência,

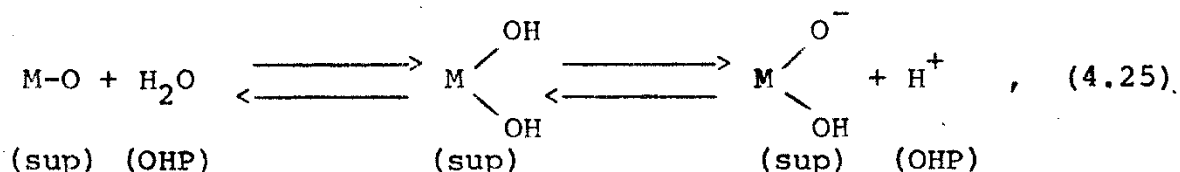
grupos M-OH, que cobrem toda a superfície.

Gerischer(35),

sugeriu os seguintes processos de equilíbrio:



e



onde M simboliza o elemento metálico do semiconductor. Supõe-se que as espécies  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  localizam-se no plano exterior de Helmholtz (OHP), dando origem à distribuição de cargas da camada de Helmholtz e à queda de potencial,  $\phi_H$ , na mesma. Por considerações termodinâmicas pode ser mostrado, que o potencial de equilíbrio da Eq.(4.25), à temperatura ambiente, é dado por

$$\phi_H = A + 0,059 \times \text{pH} \text{ (V)}, \quad (4.26)$$

onde A é uma constante, relacionada com o equilíbrio da solução. Considerando-se, agora, que a queda de potencial numa célula ocorre apenas na camada de carga espacial e na camada de Helmholtz, então, o potencial de banda plana segue a mesma dependência do potencial de Helmholtz, como dado pela Eq.(4.26). Isto pode ser visto, reescrevendo-se a Eq. (4.18) como:

$$\phi_{CE} + \phi_H = V - V_{BP} \quad (4.27)$$

Da substituição de (4.26) em (4.27), resulta:

$$V_{BP} = \text{Const}^e - 0,059 \times \text{pH} \text{ (V)}, \quad (4.28)$$

onde  $\text{Const}^e = V - \phi_{CE} - A$

Consequentemente, a variação de  $V_{BP}$  com o pH é dada por

$$\frac{d V_{BP}}{d pH} = - 59 \text{ mV/pH (Comportamento Nerstriano)} \quad (4.29)$$

Os resultados **experimentais** obtidos neste trabalho mostram que pode ocorrer um desvio da Eq. (4.29) para o  $TiO_2$ , quando a superfície deste sofre um processo de envelhecimento em solução concentrada de KOH.

Por um método baseado na Eq. (4.6) Butler & Ginley (38) mostraram que é possível prever, teoricamente, o potencial de banda plana numa interface semiconductor/eletrólito. Para tal, eles desenvolveram um método que determina a afinidade eletrônica do semiconductor, a partir da eletronegatividade dos seus átomos constituintes. Eles calcularam  $V_{BP}$  num ponto em que é igual o número de íons positivos e negativos adsorvidos na superfície. Neste ponto, conhecido como o ponto de zero carga superficial, PZCS ("point of zero zeta potencial, PZZP"), no qual  $\phi_H = 0$ , os valores de  $V_{BP}$ , medidos para vários óxidos semicondutores, são praticamente iguais às suas afinidades eletrônicas. Observe-se que no ponto PZCS a Eq. (4.6a) se reduz a

$$V_{BP} = \chi + \frac{\Delta E_F}{q} - 5,04 \text{ (V vs. ESC)} \quad (4.30)$$

PZCS

Como em geral  $q\chi \gg \Delta E_F$  tem-se que

$$V_{BP} \approx \chi - 5,04 \text{ (V vs. ESC)} \quad (4.31)$$

PZCS

A Eq. (4.31) mostra mais um ponto importante do conhecimento do potencial de banda plana: das medidas experimentais de  $V_{BP}$  de um certo óxido semiconductor, em qualquer pH, é possível determinar-se a sua afinidade eletrônica, desde que se conheça o  $pH_{PZCS}$

desse material. Neste caso,  $V_{BP}$  deve ser corrigido para  $V_{BP\text{PZCS}}$ , pela Eq. (4.29)

Baseado no que acima foi discutido, a variação de  $\phi_H$  com o pH é dada por (24)

$$\frac{d\phi_H}{d_p H} = 0,059 [pH_{PZCS} - pH] \quad (V) \quad (4.32)$$

#### 4.3 - Fotoefeitos na junção Semicondutor/eletrolito

Consideremos uma interface semicondutor/eletrolito (onde o semicondutor é tipo - n) sobre o qual incide luz, perpendicularmente, passando através de um eletrolito transparente. Se a energia  $h\nu$  dos fótons incidentes é maior ou igual à energia da banda proibida ( $h\nu \geq E_G$ ), pares elétron - buraco são gerados pela absorção da luz. O modelo mais simples para explicar os fotoefeitos nesse tipo de junção, é aquele apresentado por Gartner (39) para junções **Schottky** semicondutor/metall, como fora mostrado por alguns autores (11,27,40). Neste modelo, o semicondutor é dividido em três regiões, conforme mostrado na Fig.4.4. A função geração  $g(x)$ , ali ilustrada por uma curva sólida decrescente, é descrita pela expressão

$$g(x) = (1-R) I_0 \alpha e^{-\alpha x}, \quad (4.33)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção da luz pelo semicondutor, dada em  $\text{cm}^{-1}$ ,  $x$  é a profundidade para dentro do semicondutor, dada em cm,  $I_0$  é a intensidade da luz incidente em  $x=0$ , dada em fótons/ $\text{cm}^2/\text{s}$  (fluxo de fótons em  $x=0$ ) e  $R$  é a refletividade.

Quando o comprimento de onda da luz é tal que  $1/\alpha \ll L$  ( $L$  é a largura da região de carga espacial), a absorção da luz ocorre quase que completamente na

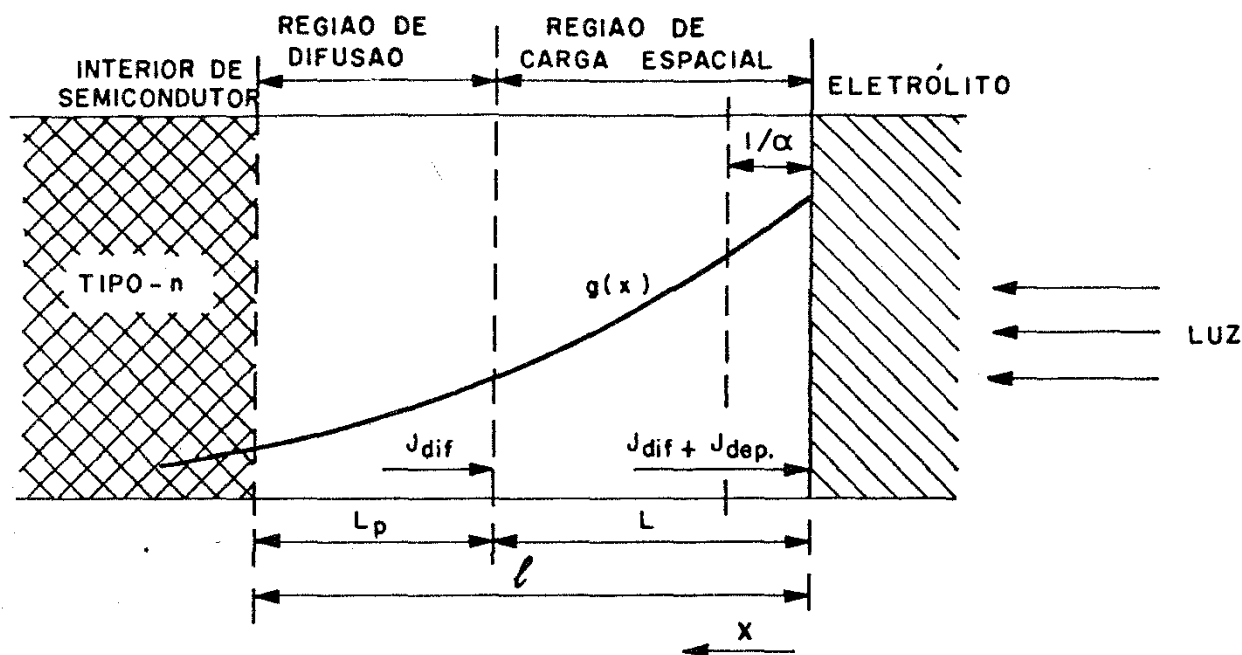


Fig. 4.4- Diagrama de absorção luminosa numa interface semiconductor/eletrolito.  $1/\alpha$ , profundidade de penetração da luz;  $L$ , largura da camada de depleção;  $L_p$ , comprimento de difusão dos buracos;  $g(x)$ , função geração.

camada de depleção (região de carga espacial). No caso em que  $l/\alpha \approx \lambda$  ( $\lambda = L + L_p$ ;  $L_p$  é o comprimento de difusão dos buracos) uma parte considerável da luz incidente é absorvida além da região de carga espacial, numa região neutra no interior ("bulk") do semicondutor. Portanto,  $l/\alpha$  é um parâmetro característico para a profundidade de penetração da luz.

Os portadores de não-equilíbrio, gerados pela absorção da luz, comportam-se como segue:

1- Na região de carga espacial os pares elétron - buraco se movem em sentidos opostos, impulsionados pelo campo elétrico intrínseco da região. Se em sua trajetória através da região de carga espacial, eles não desaparecem por qualquer dos processos de recombinação citados no Cap. 3, seção 3.8, os elêtrons migrarão para o interior do semicondutor e, eventualmente, para o catodo, reduzindo as espécies aceitadoras de elétrons, ou espécies oxidadas,  $Ox^+$ , do sistema **oxi-redutor**. Os buracos, por sua vez, migrarão para a superfície. Num caso ideal (a ausência de armadilhas na superfície) os buracos reagem na interface, exclusivamente com as espécies doadoras de elétrons (ou espécies reduzidas Red) do sistema oxi-redutor;

2- Na região de difusão, de espessura  $L_p$ , os buracos se movem em direção à região de carga espacial, pelo processo de difusão. Quando eles atingem a borda da região de carga espacial (ponto  $x=L$ ), sofrem a ação do forte campo elétrico intrínseco (entre  $10^4$  e  $10^5$  V/cm) e são empurrados em direção à superfície.

A aplicação do modelo de Gartner (39) à uma interface semicondutor/eletrolito, implica em se supor que a cinética das reações eletroquímicas não limita o processo, tudo se

passando como se a fotocorrente fosse determinada apenas pelas propriedades de absorção e transporte do semicondutor. Por esse modelo, a densidade total de fotocorrente,  $J$ , através da interface, é constituída de duas componentes:

$$J = J_{\text{dep}} + J_{\text{dif}} \quad , \quad (4.34)$$

onde  $J_{\text{dep}}$  é a densidade de fotocorrente devida à geração de buracos na região de depleção (região de carga espacial) e  $J_{\text{dif}}$  é a densidade de fotocorrente de buracos gerados na região neutra, os quais alcançam a borda da região de carga espacial em  $x=L$ . A primeira componente é encontrada, integrando-se a função geração, dada pela Eq. (4.33), sobre toda a região de carga espacial.

$$J_{\text{dep}} = q \int_0^L g(x) dx = q(1-R) I_0 \int_0^L a e^{-\alpha x} dx \quad (4.35)$$

ou

$$J_{\text{dep}} = -q(1-R) I_0 (e^{-\alpha L} - 1) \quad (4.36)$$

A largura da camada de depleção  $L$ , é uma função da queda de potencial  $\phi_{\text{CE}}$  através dela e da distribuição de impurezas. Para densidade homogêneas de impurezas,  $L$  é dada por

$$L = L_0 (\phi_{\text{CE}})^{1/2} \quad , \quad (4.37)$$

onde  $L_0$  é um valor "padrão" da largura da camada de depleção, quando  $\phi_{\text{CE}} = 1$  Volt, conhecido como comprimento de Debye. Substituindo (4.18) em (4.37) tem-se que

$$L = L_0 (V - V_{\text{BP}})^{1/2} \quad (4.38)$$

A influência do número de doadores e da constante dielétrica na largura da camada de depleção, aparece na dependência de  $L_0$  com esses parâmetros:



$$L_o = \left( \frac{2\epsilon\epsilon_o}{q N_D} \right)^{1/2} \quad (4.39)$$

A expressão (4.39) é deduzida da expressão (4.19), desprezando-se  $kT/q$  e levando-se em conta que a camada de depleção pode ser considerada como um capacitor de placas planas e paralelas, separadas por uma distância  $L$  (largura da camada de depleção), cuja capacitância por unidade de área, é dada por

$$C_{CE} = \frac{\epsilon\epsilon_o}{L} \quad (4.40)$$

Na região neutra ( $x > L$ ), a equação de difusão para buracos pode ser escrita como

$$D_p \frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{p-p_o}{\tau_p} + g(x) = 0, \quad (4.41)$$

onde  $D_p$  é o coeficiente de difusão de buracos,  $p_o$  é sua concentração de equilíbrio no escuro,  $p$  é sua concentração de não equilíbrio no ponto  $x$ ,  $\tau_p$  é o tempo de vida dos buracos de não equilíbrio na região de difusão, e  $p-p_o/\tau_p$  é a razão de recombinação dos buracos.

Para resolver a Eq. (4.41), Gartner selecionou as condições de contorno

$$p = p_o \quad \text{para } x = \infty \quad (4.42a)$$

$$p = 0 \quad \text{para } x = L, \quad (4.42b)$$

dando como resultado, a seguinte expressão para a densidade de corrente de difusão, quando  $x = L$ :

$$J_{dif} = q(1-R)I_o \frac{\alpha L_p}{1 + \alpha L_p} e^{-\alpha L} + q p_o \frac{D_p}{L_p}, \quad (4.43)$$

$L_p$  é o comprimento de difusão para buracos e está relacionado ao coeficiente de difusão,  $D_p$ , por

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p} \quad (4.44)$$

Para semicondutores tipo- n de grande intervalo de energia proibida ( $E_G \geq 2$  eV), o último termo da Eq. (4.43) pode ser desprezado devido à baixa concentração de buracos de equilíbrio,  $p_0$ .

Se (4.36) e (4.37) são substituídas em (4.34), resulta:

$$J = q(1-R)I_0 \left( 1 - \frac{e^{-\alpha L}}{1 + \alpha L_p} \right) \quad (4.45a)$$

Substituindo  $L$  em termos das Eqs. (4.38) e (4.39) a fotocorrente fica expressa por:

$$J = q(1-R)I_0 \left( 1 - \frac{\exp \left[ -\alpha \left( \frac{2 \epsilon \epsilon_0}{q N_D} \right)^{1/2} (V - V_{BP})^{1/2} \right]}{1 + \alpha L_p} \right) \quad (4.45b)$$

A Eq. (4.45b) mostra que a fotocorrente total,  $J$ , depende: da refletividade da superfície semicondutor/eletrólito, da intensidade da luz incidente, nessa superfície; do comprimento de onda da luz incidente, através do coeficiente de absorção; da densidade de doadores ionizados; do tempo de vida dos portadores minoritários (buracos), através do seu comprimento de difusão; da constante dielétrica do semicondutor; do potencial externo aplicado; do potencial de banda plana.

De medidas de fotocorrente, é possível obter-se, facilmente, o valor do potencial de banda plana,  $V_{BP}$ , para o caso em que  $\alpha L_p \gg 1$  e o semicondutor é iluminado com luz, cujo comprimento de onda é próximo ao limiar de absorção (40). Neste caso, a Eq. (4.45a) pode ser expandida para  $\alpha L \gg 1$ . A relação entre a

fotocorrente e o potencial aplicado torna-se

$$J^2 \approx |q(1-R)I_0 \propto L_0|^2 (V-V_{BP}) \quad (4.46)$$

A Fig. 4.5 ilustra o comportamento de  $J^2$  vs.  $V$ , observado pelo autor, para uma amostra de  $n\text{-TiO}_2$  iluminada com luz em dois comprimentos de onda distintas. As interseções das retas com o eixo  $V$  fornecem o valor de  $V_{BP}$ .

A eficiência quântica externa,  $\eta$ , para fótons de energia maior do que a energia da banda proibida, definida como o número de elétrons que flui no circuito externo, dividido pelo número de fótons incidentes (18) na superfície semiconductor/eletrolito, é dada por

$$\eta = \frac{J}{qI_0} = (1-R) \left( 1 - \frac{e^{-\alpha L}}{1 + \alpha L_p} \right) \quad (4.47)$$

Se fossem consideradas as limitações da cinética eletroquímica, bem como o fenômeno de recombinação de superfície, as expressões para a fotocorrente e para a eficiência quântica seriam mais complicadas (41,22).

A Equação (4.47), combinada com a Equação (3.28), descreve completamente o comportamento da eficiência quântica de fotocorrente em uma junção tipo Schottky. Combinando essas duas equações, Butler (40) determinou o comportamento da fotoresposta, próximo ao limiar de absorção. Nessa região, onde é possível considerar  $\alpha L \ll 1$ , a expansão da Eq. (4.47) resulta:

$$\eta \approx \alpha \frac{(L_p + L)}{1 + L_p} \quad (4.48)$$

Se  $\alpha L_p \ll 1$  a aproximação final para  $\eta$  é

$$\eta \approx \alpha (L_p + L) \quad (4.49)$$

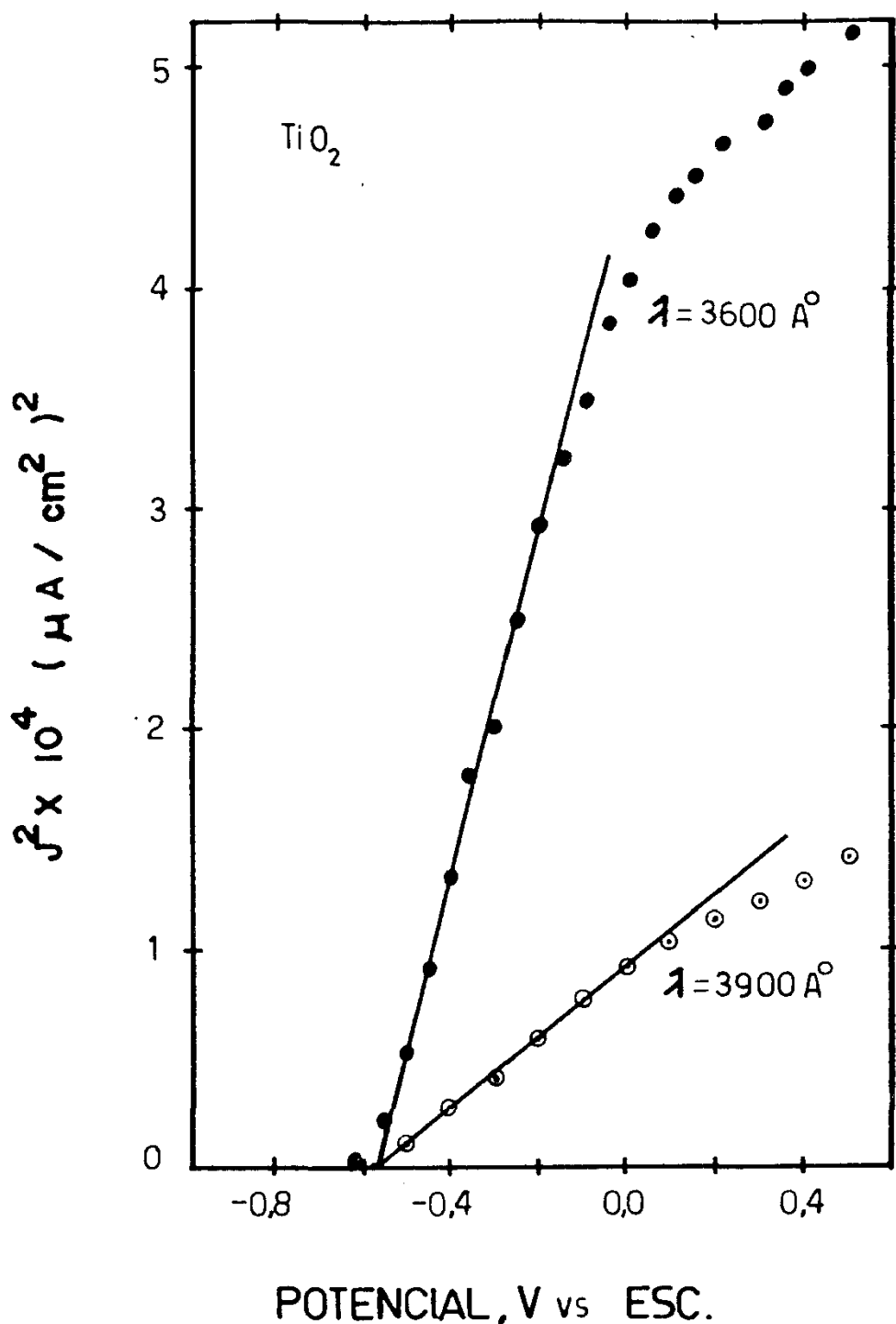


Fig. 4.5- O quadrado da densidade de fotocorrente em função do potencial aplicado para um eletrodo de  $n\text{-TiO}_2$  (amostra IIC05) para dois comprimentos de onda da luz incidente. O eletrólito usado na experiência foi uma solução tampão de  $\text{pH}=11$ . Note que a validade da aproximação é maior para o  $\lambda$  de maior valor.

A substituição das Equações (3.28) e (4.38) na Eq. (4.49) resulta:

$$\eta(h\nu) = [L_p + L_o (V - V_{BP})^{1/2}] A(h\nu - E_G)^{n/2} \quad (4.50)$$

A Eq. (4.50) é útil no tratamento dos dados experimentais de eficiência quântica. Seu uso permite a determinação de duas informações importantes sobre um semiconductor:

- 1º) a natureza da transição ótica fundamental; se é direta ou indireta;
- 2º) a largura da banda proibida,  $E_G$ .

O primeiro, é determinado de um gráfico  $\ln(\eta h\nu) \times \ln(h\nu - E_G)$  como aqueles da Fig. <sup>6.8</sup>~~6.9~~. Esse gráfico dá uma reta, no intervalo de energia  $\Delta h\nu$ , onde (4.50) é válida, cuja inclinação fornece o valor de  $n$ . Se a transição é direta,  $n=1$ , se indireta,  $n=4$ . O segundo, é determinado do gráfico  $(\eta h\nu)^{2/n} \times h\nu$  (ver Fig. <sup>6.7</sup>~~6.8~~), que também dá uma reta próximo ao limiar de absorção, onde vale a Eq. (4.50). A interseção dessa reta com o eixo  $h\nu$ , indica o valor de  $E_G$ .

O modelo para fotoefeitos em junções SE, discutido nas páginas anteriores, pode ser usado para otimização do grau de redução do eletrodo semiconductor. Se para todos os comprimentos de onda, a condição  $\frac{1}{\alpha} \leq (L_p + L)$  fosse satisfeita, seria total o aproveitamento dos portadores foto-gerados. Próximo à borda de absorção, onde  $\alpha$  é pequeno, essa exigência não é satisfeita, facilmente. Como consequência desse fato, os materiais de "gap" direto apresentam maior vantagem de utilização; isto, em virtude da taxa de aumento de  $\alpha$  com  $h\nu$ , que é mais rápida para materiais de "gap" direto. De um modo geral, a condição  $\frac{1}{\alpha} < L$  permite uma utilização mais eficiente dos portadores foto-gerados, devido à pequena taxa de recombinação dos buracos

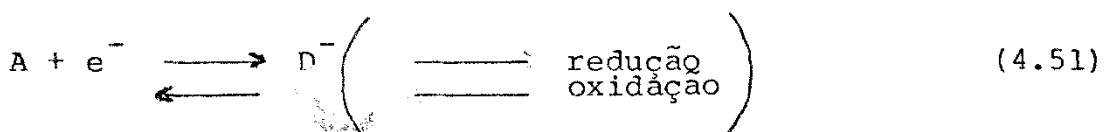
na região de carga espacial. Como decorrência da Eq.(4.39), é possível observar, que o uso de eletrodos semicondutores tipo - n , com menor grau de redução (menor número de doadores,  $N_D$ ), torna-se mais vantajoso como anodo de uma CFE. Um compromisso entre o grau de redução e a resistividade da amostra, deve ser, entre tanto, considerado.

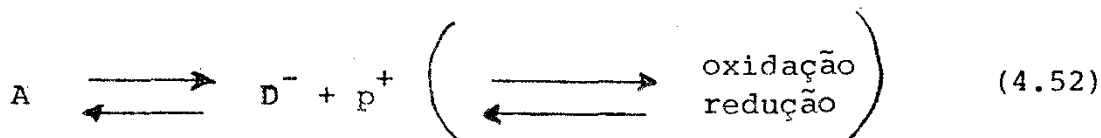
#### 4.4- Transferência de Cargas Através da Interface Semicondutor/Eletrólito

Os aspectos teóricos da transferência de cargas através da interface SE é discutido, em detalhes, por Gerischer (12,35). Aqui será discutido, brevemente em que condições pode ocorrer uma transferência de cargas através da interface SE, e que parâmetros influenciam esse processo.

Conforme Gerischer (12), numa reação de transferência de elétrons o semicondutor age somente como um doador ou aceitador de elétrons, sem que haja qualquer mudança química em sua constituição. Para que ocorra um processo de transferência de cargas na interface SE, é necessário que o eletrólito disponha de aceptadores, A, e doadores, D, de elétrons. Este papel é desempenhado pelas espécies oxidadas ( $O_x^+$ ) e reduzidas (Red) que compõem um sistema oxi-redutor. A transferência de cargas ocorre entre estados eletrônicos do mesmo nível de energia, num intervalo de  $\pm kT$ .

A Fig. 4.6(a) ilustra os processos de transferência de cargas numa interface SE, para um semicondutor tipo - n , no escuro, e numa situação de banda plana. As situações ali ilustradas podem ser descritas pelas seguintes reações:





A possibilidade de que ocorra um ou outro processo, depende da posição relativa entre os níveis de energia dos componentes oxi-redutores e as bordas das bandas do semiconductor, em relação ao nível de vácuo, tomado como referência. Nas Eqs. (4.51) e (4.52) o sinal  $\longrightarrow$  indica um processo de captura de elétrons ou buracos, provenientes do semiconductor, pelas espécies ativas do sistema oxi-redutor. Como resultado têm-se a redução ou a oxidação, respectivamente, dessas espécies. Inversamente, o sinal  $\longleftarrow$  indica um processo de injeção de elétrons ou buracos no semiconductor. Neste caso, resultam espécies oxidadas ou reduzidas, respectivamente.

Numa célula eletroquímica a oxidação de uma espécie ocorre no anodo; concomitantemente, ocorre, no catodo, a redução da outra espécie. O sentido do fluxo de corrente permite, então, que se identifique que processo está ocorrendo e em que eletrodo está estabelecido. Num semiconductor, uma corrente anódica indica injeção de elétrons neste ou captura de buracos pelas espécies do eletrólito, enquanto uma corrente catódica indica captura de elétrons pelas espécies do eletrólito ou injeção de buraco no semiconductor.

Para um semiconductor tipo - n sob iluminação, observa-se um comportamento diferente na transferência de cargas. A absorção de fótons, com energia maior ou igual a  $E_G$ , gera pares elétron-buraco, conforme foi descrito no item 4.3. Como está ilustrado na Fig. 4.6(b), num semiconductor com uma camada de depleção, o campo elétrico intrínseco da junção, induzido pelo encurvamento das bandas, evita a recombinação dos pares elétron-buraco, fotogerados. Na banda de condução os elétrons são impelidos para o interior do semiconductor, onde alcançam uma condição de e

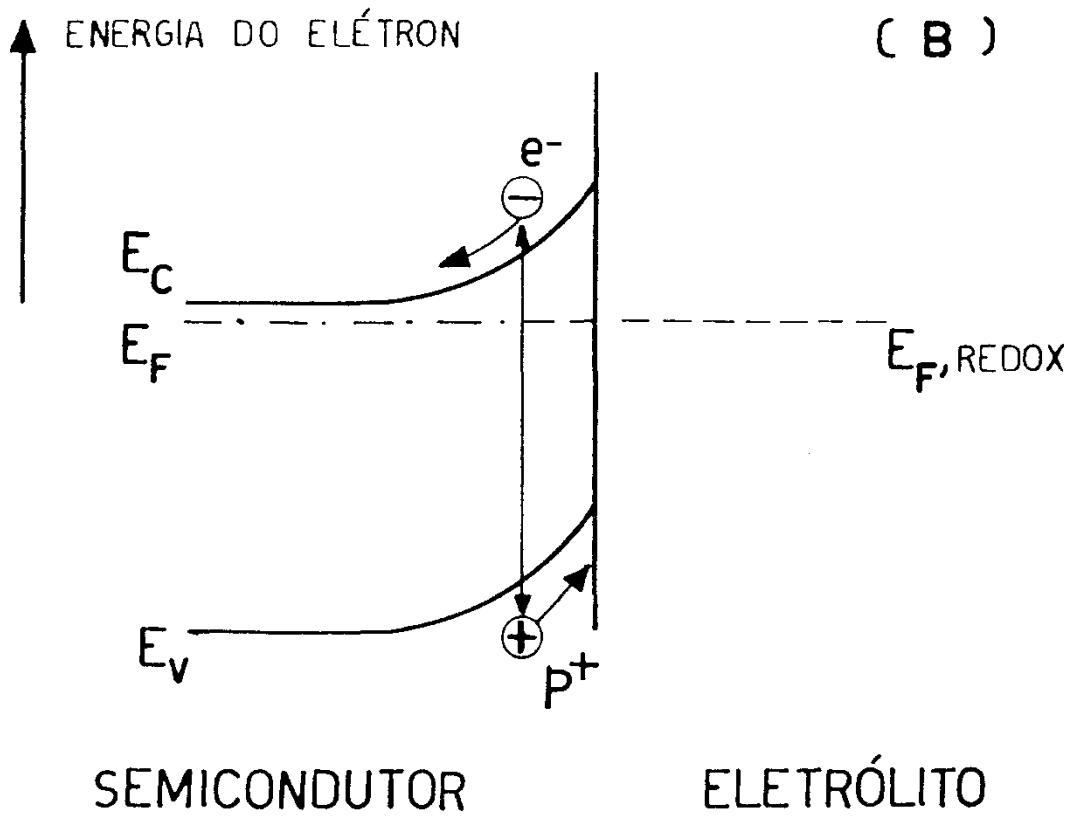
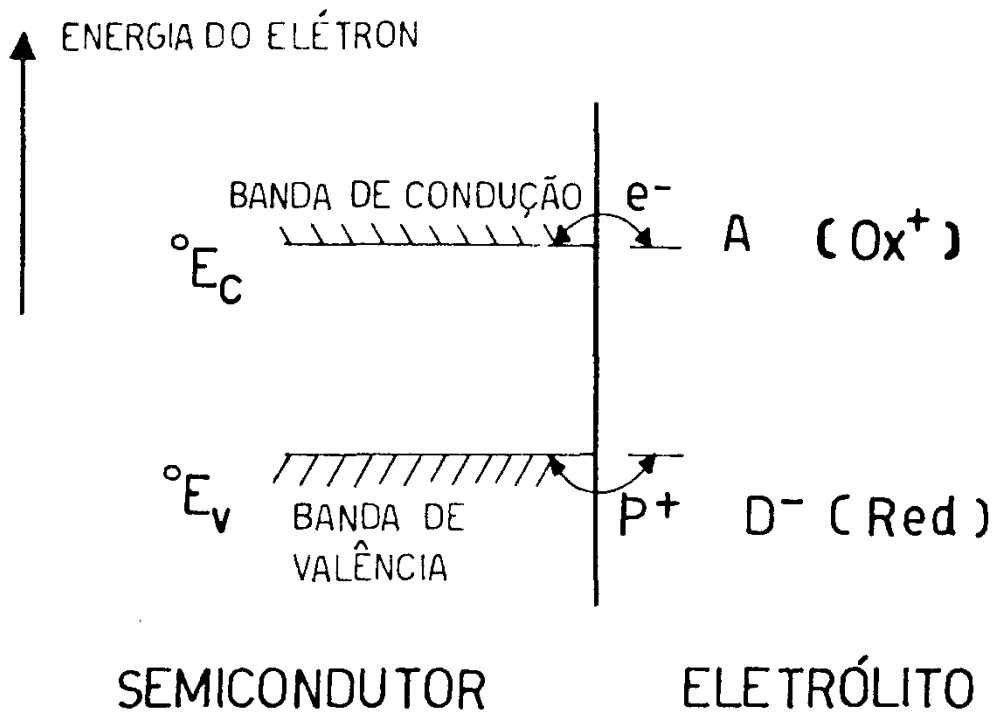


Fig. 4.6- Correlações de energia para processos de transferência de cargas na interface semiconductor/eletrolito, para um semiconductor tipo-n: (a) processos no escuro; (b) processos sob iluminação ou fotoprocessos.



energia mais baixa e, eventualmente, para o catodo, onde podem reagir com espécies aceitadoras do eletrólito. Por sua vez, os buracos são empurrados para a superfície, alcançando também uma condição de mais baixa energia, onde podem reagir com espécies doadoras do eletrólito. Quanto maior é o entortamento das bandas,  $E_{EB}$  (dado pela Eq. 4.2b), mais efetiva é a força impulsora que separa os pares elétron-buraco, inibindo sua recombinação. Consequentemente, um acréscimo em  $E_{EB}$  dilata o tempo de vida do estado excitado, pela inibição do processo de recombinação. Este fato permite uma vantajosa transferência de cargas através da interface. Por conseguinte, a eficácia de um semiconductor tipo - n, como fotoanodo, pode ser variada pela aplicação de uma polarização externa. Uma polarização positiva aumenta  $E_{EB}$  e facilita a separação do par elétron-buraco, fotogerado. Há, entretanto, um valor de  $E_{EB}$ , além do qual ocorre a saturação da fotocorrente. A aplicação de uma polarização negativa diminui  $E_{EB}$ . Isto diminui o impedimento à recombinação dos pares elétron-buraco, diminuindo, em consequência, a fotocorrente. Eventualmente, o semiconductor pode ser levado à condição de banda plana, onde as fotocorrentes são desprezíveis, uma vez que nesta condição desaparece a força impulsora que impedia a recombinação dos pares elétron-buraco.

#### 4.5- A Célula Fotoeletroquímica

Uma interessante propriedade dos dispositivos de junção semiconductor/eletrólito, denominados de células fotoeletroquímicas, CFE, é sua habilidade para converter energia ótica em energia química (célula fotoeletrolítica) ou em energia elétrica (célula fotovoltaica molhada).

O desempenho de uma CFE depende, primordialmente,

das propriedades físicas do eletrodo semicondutor (densidade de portadores, resistividade, estrutura e orientação cristalográfica, extensão da cristalinidade, tamanho e pré-tratamento da superfície), assim como da localização de suas bandas de energia em relação aos níveis de energia dos pares oxi-redutores existentes no eletrólito. Isto pode ser percebido, considerando-se os princípios básicos de funcionamento de uma CFE, apresentados nos itens 4.2 a 4.4. Uma outra condição de crucial importância no desempenho de um CFE, é a sua estabilidade. Os eletrodos semicondutores devem ser estáveis sob rigorosas condições, nas quais eles serão usados.

#### A. Experiências de caracterização

Além das experiências de caracterização física dos eletrodos semicondutores, tais como medidas de resistividade, estudo da cristalinidade e orientação cristalográfica, o desempenho de uma CFE é estudado através de medidas eletroquímicas que servem para caracterizá-la. As medidas mais comuns, e que foram utilizadas neste trabalho, são:

- a) Corrente em função do potencial (I-V)
- b) Resposta espectral de fotocorrente ( $I - \lambda$ )
- c) Capacitância em função do potencial (C-V)

#### a. Curvas de Corrente-Potencial (I-V)

As curvas I-V são uma forma típica de caracterização de uma CFE. Elas podem ser obtidas por três métodos diferentes:

- 1- Com o uso de um circuito como aquele mostrado na Fig.4.7(a).

Tais curvas são obtidas, pela diferença entre a fotocorrente e a corrente no escuro, como função do potencial do eletrodo semicondutor. Conforme foi discutido anteriormente, qualquer variação no potencial repercutirá, totalmente, na região de carga espacial. Desta forma, se o eletrodo semicondutor é polarizado, positiva ou negativamente, o entortamento das bandas aumentará ou diminuirá, respectivamente. Como consequência, a fotocorrente também aumentará ou diminuirá, respectivamente, devido ao aumento ou diminuição do campo elétrico intrínseco da junção, que controla o impedimento à recombinação dos pares elétron-buraco, fotogerados;

2- Com o uso de um circuito semelhante àquele mostrado na Fig. 4.8 (a), em que  $R$  é uma resistência de carga variável; a tensão entre os dois eletrodos é medida com um voltímetro de alta impedância. A corrente  $I$  representa a diferença entre a fotocorrente e a corrente no escuro, em função da resistência de carga. A tensão  $V$  representa a diferença de potencial entre os eletrodos, em função da resistência de carga. Desses resultados a curva  $I$ - $V$  ( como aquela da Fig. 9.2) é obtida. A fotocorrente no circuito externo será tanto menor quanto maior for a resistência de carga. O inverso ocorrerá com a diferença de potencial  $V$ , que aumenta com a resistência de carga, em virtude da crescente polarização da junção pelos portadores fotogerados, que não encontram um caminho livre para completar as reações de oxi-redução (veja Fig. 9.1) ;

3- Com o uso de um potenciostato. Este instrumento mantém a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho (semicondutor) e o eletrodo de referência (ESC), pela passagem de uma corrente adequada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (Pt) (42). O potencial do eletrodo de trabalho, em relação ao ESC, é varrido numa razão pré-fixada ( $V/s$ ) ou variado ponto a ponto ,

gerando gráficos  $I - V$  vs.ESC como aqueles da Fig. 6.1. O gráfico  $I - V$  vs ESC, para o contra-eletrodo, pode ser medido, simultaneamente, permitindo que seja determinada a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, para todos os pontos da curva  $I - V$ . A partir desses gráficos, é obtida a característica  $I - V_{EF}$  da célula fotoeletrolítica (ver Fig.6.3).  $V_{EF}$  é dado pela Eq. (4.59), apresentada mais adiante. Dos gráficos  $I - V$  vs ESC, para o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, tirados com o potenciostato (como aqueles da Fig.9.4), também pode ser obtida, facilmente, a característica  $I - V$  da célula fotovoltaica molhada (ver Fig. 9.6).

#### b. Resposta Espectral de Fotocorrente

Das medidas de resposta espectral de fotocorrente é possível obter-se curvas de eficiência quântica externa do semiconductor, em função do comprimento de onda da luz incidente. O número de elétrons que surge no circuito externo, devidido pelo número de fótons absorvidos pelo semiconductor, define a eficiência quântica externa,  $\eta$ , que é dada pela expressão (17)

$$\eta = \frac{J}{q I_0} \quad hv \quad , \quad (4.53)$$

onde  $J$  é a densidade de fotocorrente- dada em  $A/cm^2$ ,  $I_0$  é a intensidade da luz incidente, dada em  $W/cm^2$  e  $hv$  é a energia dos fótons, dada em eV. Em geral, o valor máximo de  $\eta$  é igual a 1, independentemente do comprimento de onda da luz incidente. Grandes valores de eficiência quântica significam uma vantajosa transferência de cargas através da interface SE. Pelo que foi visto no item 4.4, esse processo é função do entortamento das bandas,  $E_{EB}$ . Como  $E_{EB}$  é função da polarização do semiconductor, então

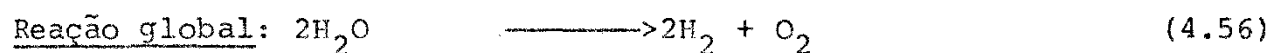
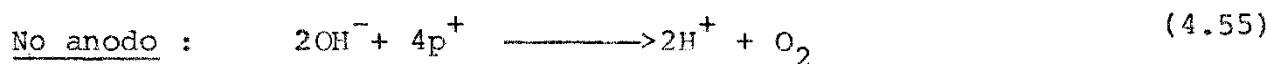
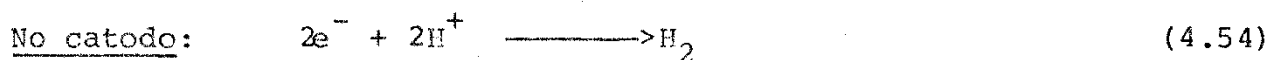
$\eta$  também depende da polarização do semicondutor.

### c. Capacitância em Função do Potencial

Das medidas de capacitância diferencial em função do potencial do eletrodo semicondutor pode-se traçar gráficos de Mott-Schottky,  $1/C^2 \times V$ , e estudar o seu comportamento. Conforme já discutimos atrás, o potencial de banda plana,  $V_{BP}$ , e o número de doadores  $N_D$ , são dois parâmetros importantes que podem ser obtidos desses gráficos, desde que eles apresentem um comportamento linear e sejam independentes da frequência. A não linearidade dos gráficos  $1/C^2 \times V$  e sua dependência com a frequência, permitem uma série de especulações com respeito à não homogeneidade da dopagem, presença de estados de superfície, etc.

### B. Célula Fotoeletrolítica

A Fig. 4.7(a) ilustra o circuito de uma CFE para conversão da energia ótica em energia química, usando um eletrodo semicondutor tipo - n e um contra-eletrodo de platina imerso num eletrólito aquoso. Ocorre a eletrólise da água quando o semicondutor é irradiado com fótons de energia  $h\nu \geq E_G$ . A produção de  $H_2$  e  $O_2$  pode ser compreendida pelo exame da Fig. 4.7(b), na qual é ilustrado o diagrama de nível de energia da célula, para o caso em que a fonte de tensão da Fig. 4.7(a) está curto-circuitada. Em tal caso,, os níveis de Fermi do semicondutor e do eletrólito são iguais. Os dois pares eletroquímicos irreversíveis  $H^+/H_2$  e  $OH^-/O_2$  constituem as espécies aceitadoras (ou oxidadas) e doadoras (ou reduzidas) do eletrólito, respectivamente. As reações de decomposição da água são:



Como a reação (4.56) é induzida pelo fornecimento de energia externa, ela é considerada uma reação fotosintética (43). Uma célula desse tipo é um sistema para armazenamento de energia química, uma vez que a produção de  $H_2$  e  $O_2$  representa a formação de combustível.

A equação geral para a eficiência de conversão de energia ótica em energia química, efetuada por uma célula fotoeletrolítica, é dada por (28).

$$\eta_C = \frac{P_{EF}}{P_{INC}}, \quad (4.57)$$

onde  $P_{EF}$  é a potência efetiva produzida pela célula, dada por

$$P_{EF} = I V_{EF} \quad (4.58)$$

$$V_{EF} = V_{\text{eletrolise}} - V_{apl} = 1,23V - V_{apl}. \quad (4.59)$$

$V_{\text{eletrolise}}$  é o potencial termodinâmico reversível para a reação de eletrolise, representada pela Eq. (4.56);  $V_{apl}$  é a polarização aplicada pela fonte externa;  $P_{INC}$  é a potência luminosa incidente no semiconductor.

Para  $V_{apl}$  dado em Volts,  $P_{EC} = J V_{EF}$  será dada em ( $W/cm^2$ ). Considerando  $P_{INC} = I_O$  ( $W/cm^2$ ), a eficiência de conversão  $\eta_C$  pode também ser escrita com

$$\eta_C = \frac{J}{I_O} V_{EF}. \quad (4.60)$$

Em termos da eficiência quântica, dada por (4.53), a Eq.(4.59) pode ser reescrita como

$$\eta_c = \frac{q n (V_{\text{eletrolise}} - V_{\text{apl}})}{h\nu \quad (\text{eV})} \quad (4.61)$$

Em face da equivalência entre as Eqs.(4-57) e ... (4.61), o significado dos termos desta última se tornam óbvias:

$q n V_{\text{eletrolise}}$  = energia armazenada na célula .(Essa energia é armazenada como  $H_2$  que é um combustível);

$q n V_{\text{apl.}}$  = energia fornecida por uma fonte externa.

Convém observar que se  $V_{\text{apl.}}$  é negativo, é possível extrair, da célula tanto potência química ( $I V_{\text{eletrolise}}$ ) como potência elétrica ( $I V_{\text{apl.}}$ ). Uma polarização,  $V_{\text{apl.}}$ , negativa, sobre o fotoanodo (Pt positivo), representa uma tensão de saída da CFE, e significa que a fonte age como uma carga no circuito externo, sendo que o semiconductor se esforça para passar corrente através dessa carga. Consequentemente, a célula estará fornecendo uma potência elétrica.

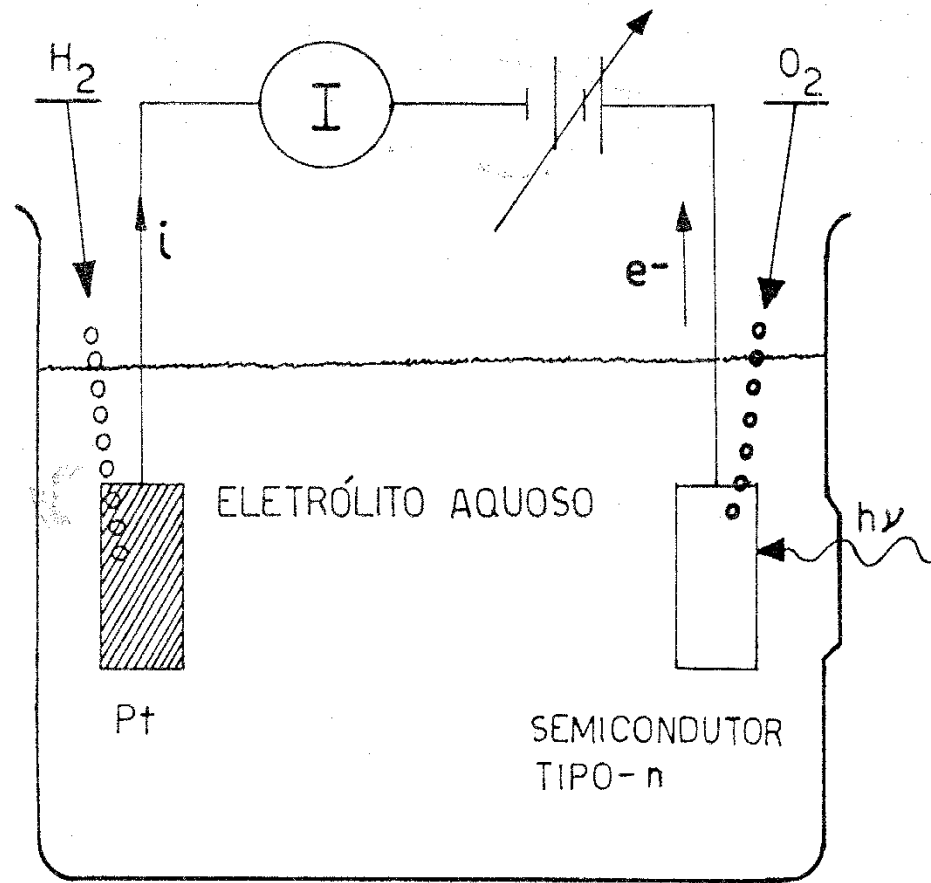
Experimentalmente,  $\eta_c$  pode ser calculada em cada ponto de um gráfico  $I \times V_{EF}$ . O valor máximo  $\eta_{c \text{ máx}}$ , calculado no ponto de máxima potência efetiva, é que define a eficiência da célula, do mesmo modo como é usado em células fotovoltaicas convencionais (44). A eficiência máxima de conversão é dada por

$$\eta_{c \text{ máx}} = \frac{I_m \times V_{EFm}}{P_{INC}}, \quad (4.62)$$

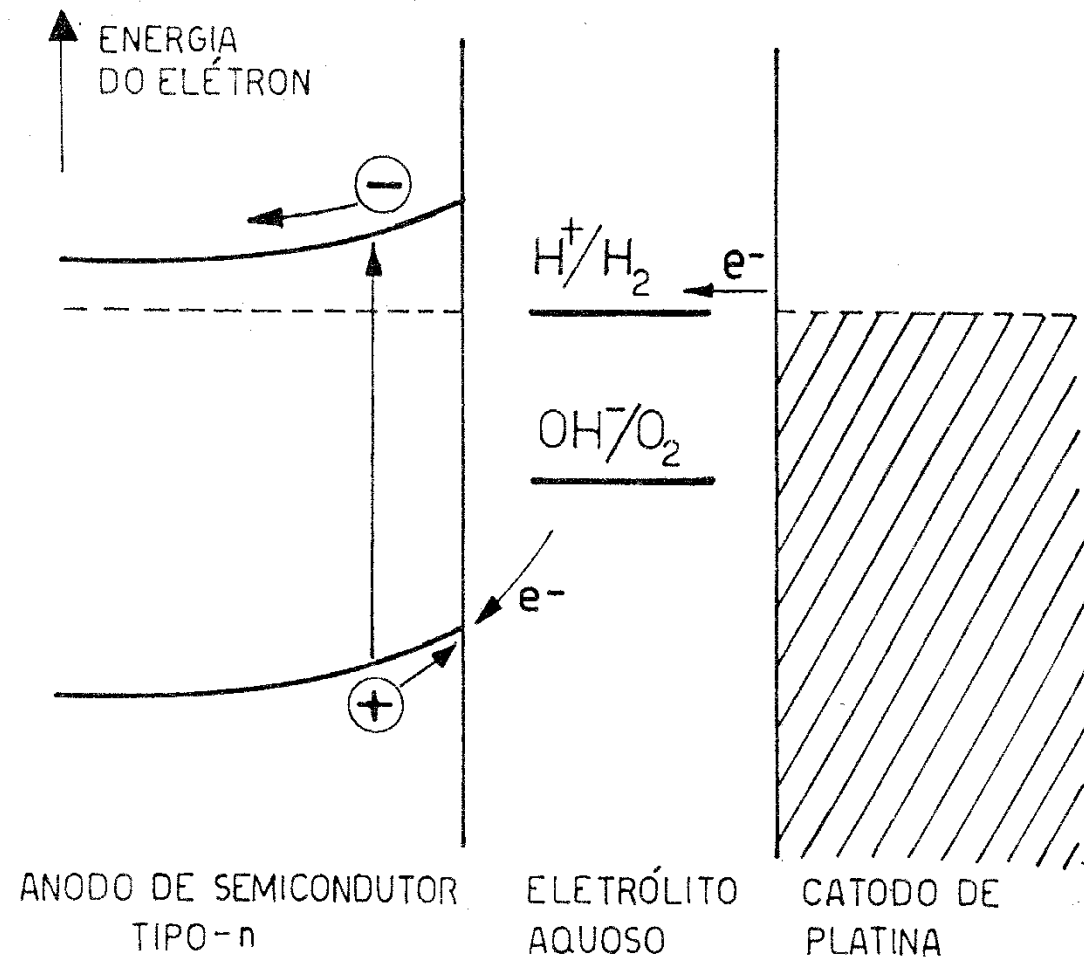
onde  $I_m$  e  $V_{EFm}$  são, respectivamente, os valores de corrente e tensão, no ponto de máxima potência efetiva.

### C. Célula Fotovoltaica Molhada

O circuito de uma CFE, para conversão de energia



(A)



(B)

Fig. 4.7- Célula Fotoeletrolítica: a) Esquema básico da célula; b) Diagrama de energia para um eletrodo semiconductor tipo-n. Em geral tais células são operadas em condições de curto circuito para maximizar a porção dos produtos químicos.



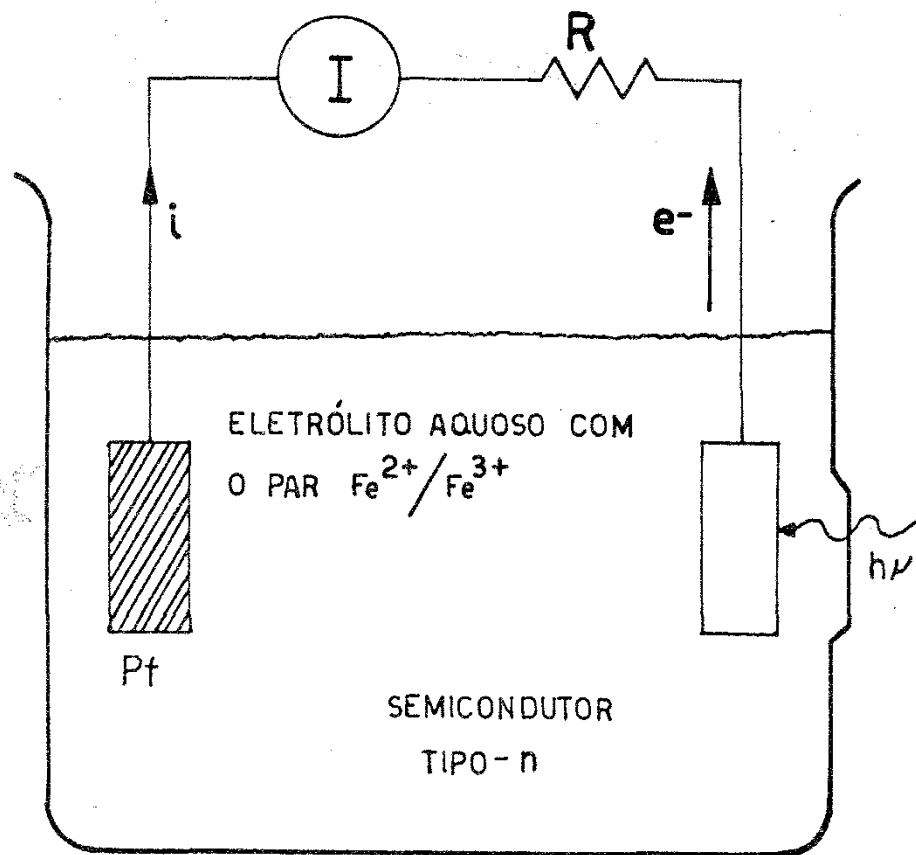
ótica em eletricidade, é apresentado na Fig. 4.8(a). Para maior clareza, o eletrólito dispõe de um único par oxi-redutor reversível férrico-ferroso ( $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ ). Um diagrama de energia, para melhor visualizar a reação, é ilustrado na Fig. 4.8(b). As reações que ocorrem no catodo e no anodo são as seguintes:



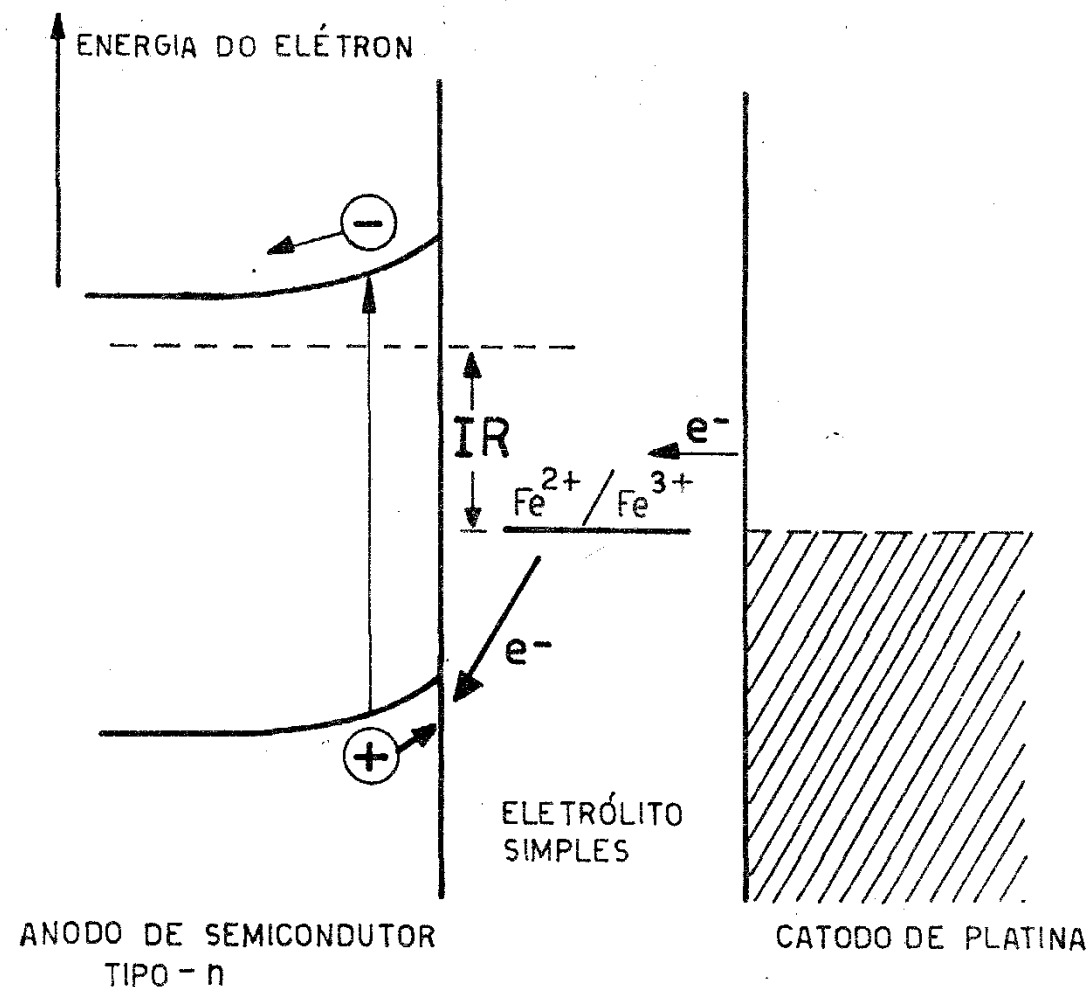
Em tal sistema, quando uma fotocorrente é produzida, a espécie  $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$  é reduzida para  $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$  no catodo, enquanto no anodo a espécie  $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$  será oxidada para  $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ . Portanto, não haverá qualquer mudança química resultante na célula. O efeito da iluminação é somente o de aumentar a energia dos elétrons no eletrodo semiconductor. Desta forma, os elétrons podem realizar trabalho antes deserem capturados pela espécie oxidada  $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ . A potência produzida deve ser coletada através de uma resistência de carga, R. Quando a célula é estudada em condições potenciostáticas, essa resistência de carga é simulada pela fonte externa, ligada de forma a manter sempre negativo o potencial do fotoanodo (Pt positiva). Isto faz com que o semiconductor se esforce para drenar corrente através dessa carga. As curvas I-V, obtidas por um ou outro método de estudo, são equivalentes (veja Fig. 9.2).

Os processos envolvidos nessas células são chamados de regenerativos. Tais células são denominadas de "Células Foto voltaicas Molhadas", devido a sua analogia com as células foto voltaicas convencionais de junção sólido-sólido.

A eficiência de conversão dessas células,  $\eta_c \text{ máx}$ , é calculada da curva I-V, como aquela mostrada na Fig. 9.2, pelo mesmo critério já discutido na seção anterior.



( a )



( b )

Fig. 4.8- Célula Fotovoltaica Molhada: a) Esquema básico da célula; b) Diagrama de energia para um eletrodo semiconductor tipo-n. Num eletrólito simples ocorre apenas uma única reação eletroquímica.

## 5- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 5.1- Os Eletrodos

Neste trabalho foram utilizados eletrodos mono e policristalinos de rutilo ( $n - \text{TiO}_2$ ) natural, e eletrodos monocristalinos de  $n - \text{TiO}_2$ ,  $n - \text{SrTiO}_3$  e  $n - \text{BaTiO}_3$  sintéticos.

Os eletrodos de rutilo natural foram obtidos a partir de fatias de espessura da ordem de 1 mm, cortadas de algumas pedras do minério  $\text{TiO}_2$ . Essas pedras foram conseguidas graças à gentileza dos professores Mauro Villar de Queirós e F.E.A. Melo da Universidade Federal do Ceará (pedras de cor preta, procedentes de Quixeramobim-CE), e do Dr. Carlos do Prado Barbosa da "Brazilian Minerals" (cristais de cor castanho-avermelhado, oriundos de Diamantina - MG). Algumas pedras, supostamente de  $\text{TiO}_2$  (de cor preta, provenientes da Bahia), foram doadas, gentilmente, pelo Eng<sup>o</sup> João Alberto Lessa Tude da Titânio do Brasil S.A. (TIBRÁS).

Os eletrodos de  $\text{TiO}_2$  (rutilo) e  $\text{SrTiO}_3$  sintéticos, foram obtidos a partir de fatias de espessura da ordem de 1 mm, cortadas de tarugos monocristalinos, crescidos pela "Materials Research Corporation" ( $\text{TiO}_2$ , com o eixo normal ao plano (001)) e pela "National Lead Industries Inc." ( $\text{SrTiO}_3$ , com o eixo normal ao plano (110)), com pureza de 99,9%.

Os eletrodos de  $\text{BaTiO}_3$  foram obtidos a partir de amostras monocristalinas crescidas e doadas, gentilmente, pelo Dr. J.P. Remeika (Bell Tel. Labs.). Esses monocristais são crescidos pelo método de fluxo, que produz amostras planas com a superfície normal ao eixo  $c$  do cristal (1)

Na TABELA 5.1 são apresentados as concentrações de impurezas contidas no tarugo monocristalino de  $\text{TiO}_2$ , segundo dados

fornecidos pelo fabricante.

TABELA 5.1

Concentração de impurezas, em p.p.m.,  
no monocristal de  $\text{TiO}_2$

$\text{SiO}_2 = 100$	$\text{Mg} = 5$	$\text{Ni} < 2$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 60$	$\text{Cu} = 1$	$\text{V} = 5$
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$	$\text{Pb} = 5$	$\text{Cr} < 2$
$\text{Sb}_2\text{O}_3 = 30$	$\text{Mn} < 1$	$\text{Nb} < 100$

O rutilo é uma das estruturas cristalinas em que se apresenta o dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , e pertence ao sistema tetragonal (2). O titanato de estrôncio,  $\text{SrTiO}_3$ , tem, à temperatura ambiente, uma estrutura cúbica perovskita (3). O titanato de bário,  $\text{BaTiO}_3$ , tem essa mesma estrutura acima de  $120^\circ\text{C}$ , enquanto abaixo dessa temperatura há uma leve distorção para a estrutura tetragonal (3).

## 5.2- Rutilo Natural: Caracterização Cristalográfica

O dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , ocorre na natureza na forma de três minerais: rutilo, anatásio e brookita. Esses minerais são constituídos por modificações cristalinas do dióxido de titânio, sendo o rutilo a forma mais estável dessas modificações (2). São raros grandes depósitos de rutilo. As reservas conhecidas deste minério, encontram-se no Canadá, Austrália, Serra Leoa e Brasil. Trata-se de uma matéria prima nobre, cujos concentrados contêm entre 90 a 99% de  $\text{TiO}_2$ . No Brasil, as maiores reservas de rutilo,

conhecidas oficialmente (4) encontram-se nos Estados de Goiás e Ceará.

Foi usada a técnica de difratometria de raios - X, para identificação da estrutura cristalográfica e composição química do minério adquirido. Os resultados mostraram que as pedras provenientes do Ceará e de Minas Gerais eram realmente dióxido de titânio na estrutura rutilo, enquanto aquelas oriundas da Bahia, eram, possivelmente, Crichtonita, cuja fórmula química é:  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti})_{1,71} \text{O}_3$ .

Na Fig. 5.1 é apresentado um espectro de difração típico do pó de rutilo do Ceará.

Análises espectroscópicas (5) revelaram, de forma qualitativa, para o rutilo do Ceará, alto teor de impurezas de Fe na forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e baixo teor de outras impurezas: Cu, Pb, Mn, Ni, Cr e Nb. Para o rutilo de Minas Gerais, as mesmas impurezas foram reveladas por análises idênticas, com predominância, também, do Fe. Relativamente, o rutilo do Ceará apresentou uma concentração de impurezas de Fe maior do que o rutilo de Minas Gerais.

Análises de difratogramas de Laue de retro-reflexão, para várias amostras de rutilo do Ceará e de Minas Gerais, revelaram que:

- i) as pedras de rutilo do Ceará eram policristalinas. Por esta razão os eletrodos preparados a partir dessas pedras, serão referidos, daqui por diante, como PN- $\text{TiO}_2$  (Policristal Natural de  $\text{TiO}_2$ );
- ii) as pedras de rutilo de Minas Gerais eram, surpreendentemente, monocristalinas. Por esta razão, os eletrodos preparados a partir delas, serão referidos como MN- $\text{TiO}_2$  (Monocristal Natural de  $\text{TiO}_2$ ).

Dessas análises, também foi possível determinar a orientação cris

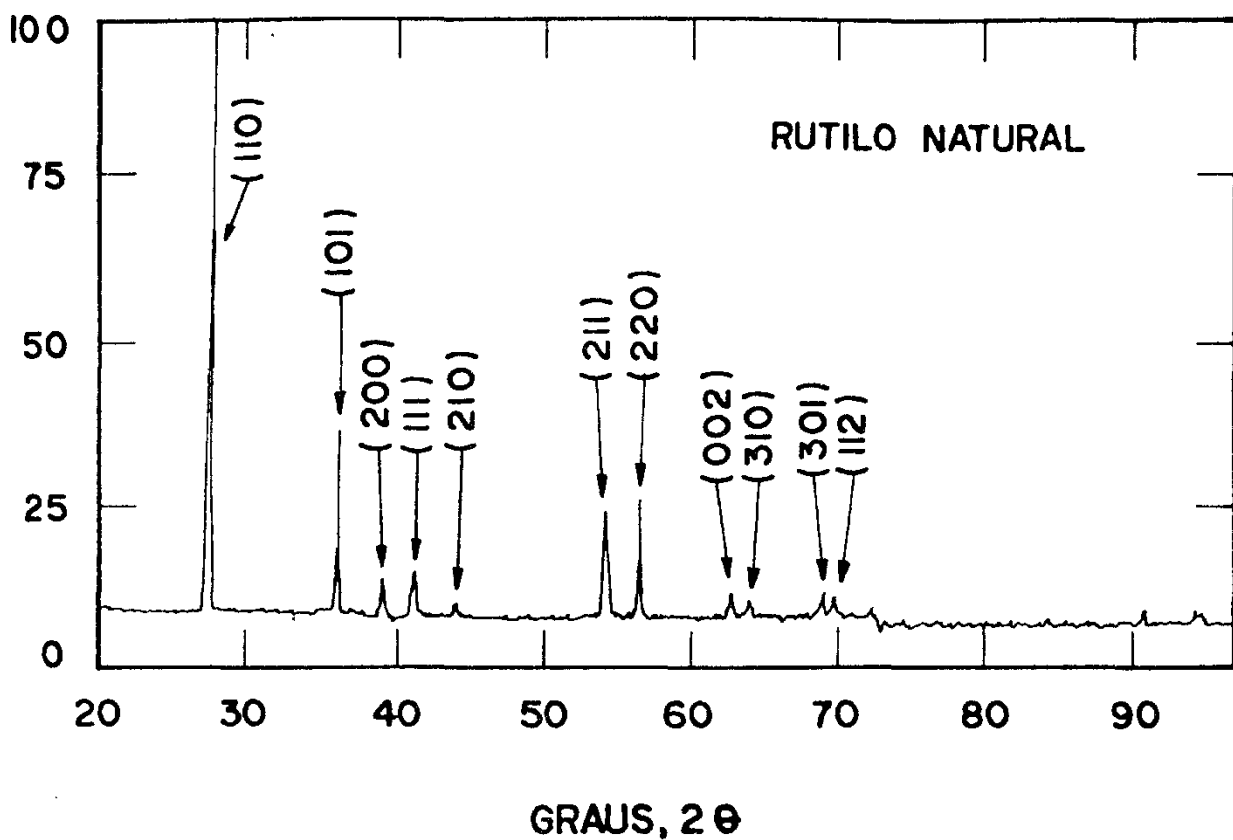


Fig. 5.1- Espectro de difração de raios-X de uma amostra, pulverizada, de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) do Ceará.

talográfica das amostras MN-TiO<sub>2</sub>.

### 5.3- Preparação dos Eletrodos

A preparação dos eletrodos semicondutores consistiu dos seguintes passos: corte das amostras, preparação da superfície, obtenção de condutividade tipo - n, contato elétrico do eletrodo e encapsulamento.

Corte das amostras - Fatias de espessura da ordem de 1 mm foram cortadas com serra de disco de latão, impregnada de pó de diamante<sup>+</sup>, a partir do minério de rutilo, e de tarugos monocristalinos de TiO<sub>2</sub> e SrTiO<sub>3</sub>, cujas características foram descritas nas páginas anteriores. As fatias de monocristais (rutilo natural e sintético) tinham as faces normais ao eixo c do cristal e as de SrTiO<sub>3</sub> tinham as faces paralelas ao plano (110). Das fatias de monocristal de TiO<sub>2</sub> sintético, foram preparadas amostras de área retangular ( ~ 0,30 cm<sup>2</sup>) com os lados orientados nas direções dos eixos cristalográficos. Para isto, foi usada uma máquina de corte angular, provida com um goniômetro, de precisão de  $\pm 0,5^\circ$ , e serra de fio de diamante<sup>++</sup>. As direções dos eixos a do cristal foram determinadas pelo autor, sobre o tarugo original, usando difratometria de raios-X. Das fatias de monocristal de rutilo natural (MN - TiO<sub>2</sub>) também foram preparadas amostras retangulares, com a superfície maior normal ao eixo c do cristal. As amostras de PN-TiO<sub>2</sub> foram cortadas também no formato retangular e só foram escolhidas amostras que, num exame visual, não apresentaram rachaduras. As amostras de SrTiO<sub>3</sub> também eram retangulares, o mesmo acontecendo com

+ ISOMET 11-1180, BUEHLER LTD.

++LASER TECHNOLOGY INC. 10624

as de  $\text{BaTiO}_3$ . Em alguns casos foi usada uma ponta de vídea para se conseguir amostras menores ( $\sim 0,2 \text{ cm}^2$ ) de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{SrTiO}_3$ , numa técnica semelhante àquela usada para cortar vidro.

Preparação da superfície - Foram preparadas amostras com dois tipos distintos de condição de superfície:

Tipo I - As amostras foram, inicialmente, esmeriladas nas duas faces, com lixas de grãos cada vez mais finos: 240, 320, 400 e 600. A seguir foi feito um polimento "fino" da face utilizável. Para tal, foram usadas pastas de diamante em ordem decrescente do diâmetro dos grãos: 9, 6, 3, 1 e  $0,25 \mu\text{m}$ . Ambas as etapas foram executadas com uma politriz mecânica<sup>+</sup>;

Tipo II - As superfícies das amostras foram submetidas a um processo de ataque químico ("etching"), após serem preparadas como aquelas do Tipo I. Isto foi feito pela imersão das amostras numa solução concentrada (1:1) de ácido sulfúrico e sulfato de amônia ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), à uma temperatura de  $240^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos. Tal solução provoca um ataque químico na superfície do  $\text{TiO}_2$ , numa razão de  $0,5 \mu\text{m/h}$  (6.7). Após o ataque químico as amostras foram mergulhadas, por 2 minutos, em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado, e a seguir, lavados com água deionizada e secadas num jato de ar quente. Em algumas amostras foi experimentado outro tipo de ataque químico, consistindo de friccionar a amostra num pano especial<sup>++</sup> embebido de uma solução de metanol e Bromo (99% de  $\text{CH}_3\text{OH}$  e 1% de Br). Os resultados obtidos revelaram um ataque muito lento. Por es

---

+ MINIMET-POLITRIZ/ESMERILADEIRA 60-1000-160, BUEHLER LTD.

++ Microcloth 40-7212, BUEHLER LTD.



se motivo, poucas amostras foram preparadas por esse segundo processo de ataque químico. Sempre que neste trabalho houver referência a amostras com preparação de superfície do Tipo II, deve ser entendido como tendo sofrido ataque químico com ácido sulfúrico e amônia, a menos que especificado ao contrário.

Obtenção de Condutividade tipo - n - Os cristais usados neste trabalho, foram transformados em semicondutores tipo-n pelo processo de redução, com um controle efetivo de três parâmetros; atmosfera (vácuo ou fluxo gasoso de  $H_2$  ou de 8%  $H_2$ +92% $N_2$ ), temperatura e tempo, usados no tratamento. O processo de redução cria defeitos pontuais na rede cristalina do semicondutor, os quais agem como centros doadores de elétrons. O tipo desses defeitos depende dos parâmetros de redução (8-11).

Neste trabalho foi desenvolvida uma técnica que permite uma fácil monitoração da resistividade das amostras, durante sua redução a vácuo. O sistema usado para essa técnica de controle "on line" da resistividade da amostra sob redução, é mostrado na Fig. 5.2. Ele consiste de um suporte especial para a amostra, feito em quartzo, capaz de pressionar, firmemente, o cristal entre duas placas de molibidênio, que formam os contatos elétricos. Esse suporte era colocado no interior de um tubo de quartzo, provido de conexões especiais para vácuo, em suas extremidades. Uma delas era ligada ao sistema de vácuo (bomba difusora). Na outra extremidade estavam instalados um medidor de vácuo, um termopar de Pt-Pt Rh 10% e os fios metálicos (Mo), que se comunicavam com os contatos elétricos do cristal. O sistema era introduzido em um forno tubular<sup>+</sup>, com temperatura controlável dentro de um inter

---

<sup>+</sup> MARSHAL (VARIAN) Modelo 1143

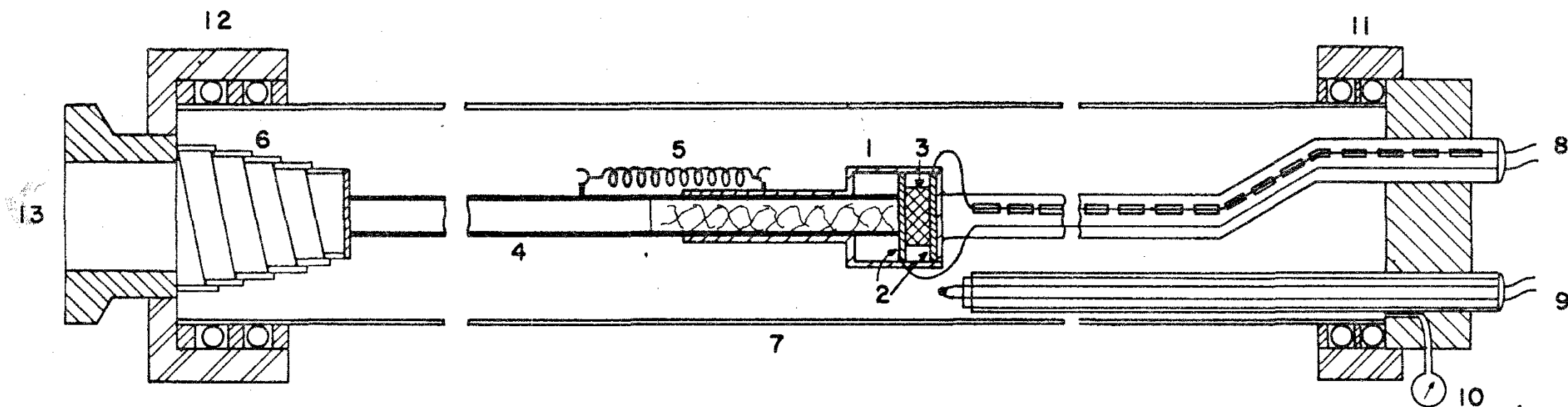


Fig. 5.2- Sistema para redução de cristais de  $\text{TiO}_2$  com controle "on-line" da resistividade da amostra.

valo de  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Esse sistema permitia controlar pressão, temperatura e resistência da amostra, em função do tempo de redução. A resistividade era calculada do conhecimento das dimensões da amostra e da resistência medida. Posteriormente, esse sistema foi aperfeiçoado pela substituição dos contatos elétricos de molibidênio, por quatro fios de platina. Estes, tocavam na amostra, em pontos, cujo diâmetro era muito menor do que o espaçamento entre os fios, e se comunicavam com o exterior do tubo de quartzo, através de conectores especiais para vácuo. Esse aperfeiçoamento permitiu uma medida mais precisa da resistividade da amostra sob redução, pelo método conhecido como de quatro pontas (13). Essa técnica pode produzir amostras com redução bastante homogênea, mas o processo é bastante trabalhoso. Isto, porque requer uma operação contínua por muitas horas, dependendo da temperatura de redução. Para temperaturas da ordem de  $1000^{\circ}\text{C}$ , foram necessárias 16 horas consecutivas de operação, para que a resistividade da amostra alcançasse a região de saturação. Esta, indica uma distribuição uniforme dos defeitos pontuais, introduzidos na rede cristalina.

A maior parte dos eletrodos semicondutores usado neste trabalho, foram reduzidos sob fluxo gasoso de  $\text{H}_2$  seco (amostras de  $\text{SrTiO}_3$ ) ou de uma mistura gasosa comercial, composta de 8%  $\text{H}_2$  e 92%  $\text{N}_2$  (amostras de  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{TiO}_2$  natural e sintético) conhecida como mistura verde. Por questões de segurança só foi usado  $\text{H}_2$  puro nos casos em que o cristal era de difícil redução como é o caso do  $\text{SrTiO}_3$ . Por este processo, as amostras eram levadas num tubo de quartzo para o mesmo forno usado no processo de redução a vácuo, descrito anteriormente. Um fluxo gasoso, de razão constante, de  $\text{H}_2$  ou mistura verde, conforme o caso, era feito passar através do tubo. A condutividade final das amostras tratadas, que revela o grau de redução das mesmas foi função dos três parâ

metros: tipo de gás fluindo através do tubo, temperatura e tempo de redução.

Os monocristais de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$ , em seu estado estequiométrico, são de uma cor amarelo claro e transparentes. Quando o material é reduzido, os cristais vão adquirindo uma coloração azul, até se tornarem opacos, à medida que aumenta o grau de redução (9). Foi usado o critério de coloração homogênea, observada visualmente, para determinar a homogeneidade na redução das amostras desses materiais sintéticos. Para as amostras de rutilo natural, por serem originalmente coloridas (escuro ou castanho-avermelhado), não foi possível adotar um critério objetivo sobre a homogeneidade na redução.

O autor verificou, experimentalmente, que irregularidades nas bordas ou na superfície da amostra, causaram inhomogeneidade na redução. Em face deste resultado, todas as amostras (inclusive as de rutilo natural), antes de serem reduzidas, eram submetidas a um tratamento de superfície do Tipo I em ambos os lados e suas bordas eram aplanadas com lixa 600. Em seguida era feita uma limpeza química padrão, a fim de retirar qualquer substância orgânica ou inorgânica da superfície da amostra. Tal limpeza consistia de banhos químicos sucessivos da amostra cada um com duração de 3 minutos, em ultra-som, na sequência seguinte: tricloroetileno, iso-propanol, acetona, metanol, água deionizada e ácido clorídrico (HCl) concentrado. Por fim, a amostra era lavada em água deionizada corrente, durante 10 minutos.

A TABELA 5.2 sumariza os processos utilizados na obtenção de condutividade tipo - n das amostras de  $\text{TiO}_2$  (natural e sintético),  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$  usados neste trabalho, bem como a resistividade final de cada uma delas, à temperatura ambiente.

A medida de resistividade, à temperatura ambiente

TABELA 5.2

Parâmetros de redução e resistividade final, à temperatura ambiente, das amostras de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$

Amostra	Parâmetros de Redução			Resistividade ( $\rho$ - cm)
	Tempo (min)	Temperatura (° C)	Atmosfera	
$\text{TiO}_2$ (II 01)	720	1000	8% $\text{H}_2$ +92% $\text{N}_2$ 1 atm	0,1
$\text{TiO}_2$ (II 02)	240	1000	"	0,2
$\text{TiO}_2$ (II 03)	960	1000	$10^{-4}$ vácuo Torr	5,6
$\text{TiO}_2$ (II A 01)	20	900	8% $\text{H}_2$ +92% $\text{N}_2$ 1 atm	14
$\text{TiO}_2$ (II A 02)	10	900	"	63
$\text{TiO}_2$ (II C 02)	1080	600	"	$> 10^6$
$\text{TiO}_2$ (II C 03)	10	800	"	$1,5 \times 10^2$
$\text{TiO}_2$ (II C 04)	20	800	"	$1,0 \times 10^2$
$\text{TiO}_2$ (II C 05)	30	700	"	$2,0 \times 10^2$
$\text{TiO}_2$ (II D 05)	10	700	"	$\sim 10^3$
$\text{TiO}_2$ (I 01 ND)	50	800	"	40
$\text{TiO}_2$ (RN 01 04)	60	800	"	38
$\text{TiO}_2$ (II D 03)	10	800	"	$1,3 \times 10^2$
$\text{TiO}_2$ (III 01 a)*	10	800	"	$2,0 \times 10^3$
$\text{TiO}_2$ (III 02 a)*	10	800	"	$2,0 \times 10^3$
$\text{TiO}_2$ (RRDE 01)	20	800	"	15
$\text{TiO}_2$ :Fe(A)	20	700	"	$1,0 \times 10^3$
$\text{TiO}_2$ :Fe(B)	20	700	"	$1,7 \times 10^3$
$\text{BaTiO}_3$ -01	5	800	8% $\text{H}_2$ +92% $\text{N}_2$ 1 atm	$2,4 \times 10^2$

TABELA 5.2 (Continuação)

Amostra	Parâmetro de Redução			Resistividade ( $\rho$ - cm)
	Tempo (min)	Temperatura (° C)	Atmosfera	
BaTiO <sub>3</sub> -02	10	800	8% H <sub>2</sub> +92% N <sub>2</sub> 1 atm	18
BaTiO <sub>3</sub> -03	15	800	"	5
SrTiO <sub>3</sub> -01	240	900	H <sub>2</sub> 1 atm	1,5x10 <sup>3</sup>
SrTiO <sub>3</sub> -02	150	1140	"	28

\* Amostras com superfície normais ao eixo cristalográfico a .

foi feita, em algumas amostras, por três métodos distintos: método de quatro pontas (13), método de van der PAUW (14), ou usando uma ponte de resistividade<sup>+</sup> . A maioria das medidas foi feita pelo terceiro método.

Convém salientar, que não foi possível decrescer a resistividade das amostras de CRICHTONITA, mesmo após 1100°C , sob um fluxo de F<sub>2</sub> seco. Esta fato impossibilitou o uso de tal material como eletrodo numa célula fotoeletroquímica.

Neste trabalho, também foram usados monocristais sintéticos de  $\text{TiO}_2$ , dopados com Fe. O ferro introduz impurezas catiônicas de menor valência do que o Ti. Por conseguinte, elas atuam como aceitadoras de elétrons, repousando em níveis de energia profundos, na região da banda proibida. A dopagem foi feita por difusão da impureza-préviamente depositada em forma de filme sobre a superfície da amostra, em atmosfera de  $\text{O}_2$  a uma temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ . Detalhes sobre a técnica de dopagem utilizada, e modo de estimar a concentração do dopante, foram reportadas em outro trabalho (15). Os parâmetros de dopagem e concentração final do dopante são apresentados na TABELA 5.3.

TABELA 5.3

Dopagem de monocristais sintéticos de  $\text{TiO}_2$  com a impureza Fe.

Amostra	Parâmetros de Dopagem		Conc.de dopante
	Tratamento	Esp.do filme e Vap. (Å)	
$\text{TiO}_2\text{:Fe}$ (A)	24h: $1000^\circ\text{C}$ $\text{O}_2$ (1 atm)	860	292
$\text{TiO}_2\text{:Fe}$ (B)	" "	1185	410

Para que essas amostras apresentassem uma condutividade adequada, foi preciso submetê-las ao processo de redução em atmosfera de mistura verde, anteriormente descrita. Os resultados são apresentados na TABELA 5.2.

Contato Elétrico - Uma fase importante na preparação dos eletrodos é a obtenção de um contato elétrico numa das faces da amostra. Um contato elétrico ideal é aquele que não introduz resistência ao fluxo de corrente e não apresenta propriedades retificadoras. Tal contato é chamado, comumente, de contato ôhmico, por não interferir nas características de dispositivos ôhmicos.

Após uma ampla série de testes, abaixo descritos, o autor obteve contatos ôhmicos nas amostras usadas, pela junção dos óxidos semicondutores com os seguintes metais ou ligas metálicas.

1) Filme de Au - Sn, eletrodepositado a partir de uma solução contendo uma liga eutética desses dois metais em solução. Foram usados os seguintes parâmetros:

- temperatura da solução :  $80^{\circ}\text{C}$
- tempo de eletrodeposição : 60 s
- Corrente : 20 mA

A seguir o filme foi lavado com água deionizada e feito um tratamento térmico em estufa, durante 20 min, a  $150^{\circ}\text{C}$ .

2) Filmes superpostos de Cr (  $\sim 200 \text{ \AA}$  ) e Au (  $\sim 1000 \text{ \AA}$  ), evaporados a partir de materiais com pureza de 99,9%. Foi usada uma evaporadora (Edwards) com os seguintes parâmetros:

- temperatura da amostra :  $\sim 200^{\circ}\text{C}$
- vácuo de  $10^{-5}$  Torr;

3) Filme de uma liga eutética de Ge-In (10% Ge-90%In). A liga foi preparada em forma de bastonete e aplicada à superfície da amostra por esfregamento.



4) Aplicação de In metálico num determinado ponto da superfície da amostra. Para isto foi usado um soldador elétrico com ponta apropriada e temperatura controlada ( $\sim 160^{\circ}\text{C}$ ), numa câmara com atmosfera de mistura verde.

Para obtenção de um bom contato ôhmico foi necessário esmerilar em lixa 600, a face da amostra, onde ia ser aplicado o eletrodo. Convém recordar que para garantia de uma redução homogênea da amostra, ambas as faces foram polidas, previamente, em pó de diamante, até grãos de  $0,5\ \mu\text{m}$ . Após o esmerilamento, era feita uma limpeza química da superfície numa solução concentrada de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), seguida de uma lavagem em água destilada corrente.

Experiências com tinta de prata condutora<sup>+</sup>, mostraram que os contatos resultantes são retificadores. O teste de ohmicidade dos contatos foi feito com um traçador de curvas (Techtronix, 570).

Sobre a superfície de cada amostra, onde havia um contato ôhmico, foi colado um fio de cobre, usando-se epoxi de prata condutora<sup>++</sup>, a fim de garantir a rigidez do contato. A seguir, o conjunto foi aquecido durante 2 horas, numa estufa a  $60^{\circ}\text{C}$ .

Escapsulamento - Como parte final do processo de preparação dos eletrodos é preciso isolar, eletricamente, o contato elétrico, feito na parte posterior do cristal. Esse isolamento elétrico precisa ser feito com um material que adira, firmemen

---

+ BRAGUSSA tipo 200

++ BRAGUSSA tipo 6204

te, às bordas do cristal, e que resista à ação corrosiva do eletrólito. Após uma série de testes com vários tipos de resinas, foram conseguidos resultados satisfatórios com o uso do seguinte processo: em primeiro lugar o contato e as bordas da amostra foram revestidos com epoxi comum<sup>+</sup>. A seguir o eletrodo foi encapsulado numa pastilha de resina de poliéster não saturada. Para proteger o fio de cobre da ação corrosiva do eletrólito, durante a operação da célula, e facilitar a manipulação do eletrodo, foi usado um tubo de vidro com diâmetro  $\phi \approx 6$  mm com uma extremidade imersa na resina. A Fig. 5.3 mostra a montagem típica de um desses eletrodos. Concluindo o encapsulamento, cada eletrodo foi submetido a um teste de ohmicidade do contato elétrico. Para tal, era feito um novo contato elétrico de In-Ga na superfície frontal da amostra. Este contato era facilmente removido com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado. A seguir os eletrodos eram guardados em um dissecador. Antes de cada experiência era feita uma limpeza química em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) ou em metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), seguida de uma lavagem em água destilada corrente.

#### 5.4. Medidas Eletroquímicas

##### A. Equipamentos usados

As experiências descritas neste trabalho foram feitas com uma célula fotoeletroquímica, cuja disposição física dos eletrodos é mostrada na Fig. 5.4. A célula se compõe, basicamente, de três eletrodos: o eletrodo de trabalho (cristal semicondutor),

---

+ ARALDITE ultra rápido.

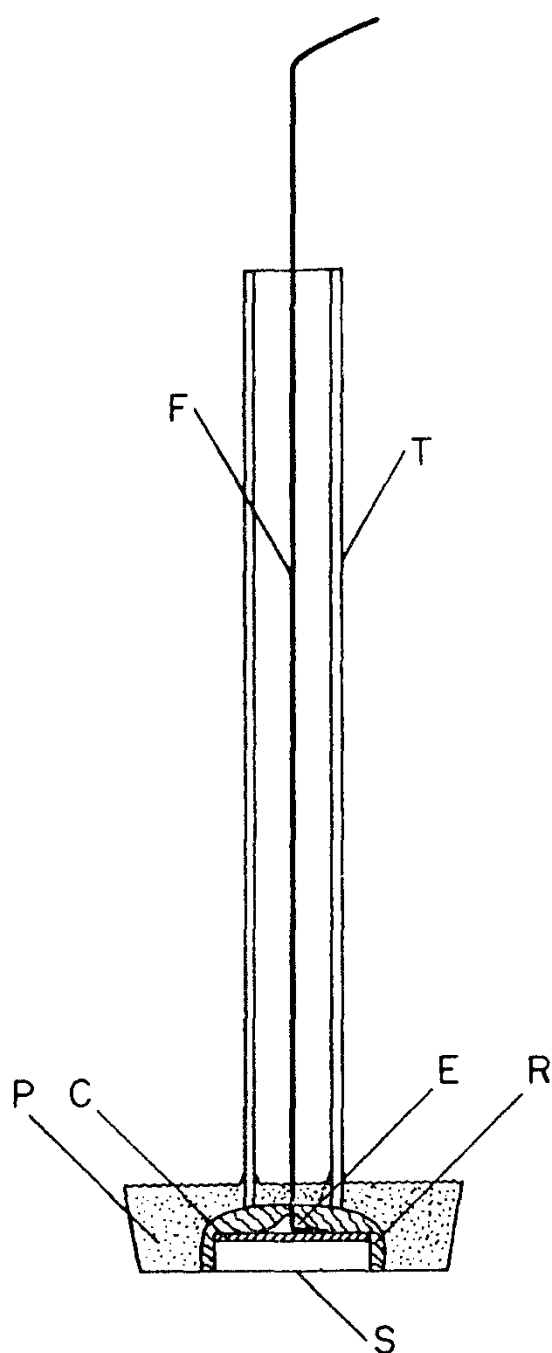


Fig. 5.3- Montagem típica do eletrodo semicondutor .

S: superfície frontal da amostra; C: contato ôhmico; F: fio de cobre; E: epoxi de prata; R: revestimento de Araldite; T:tubo de vidro; P: pastilha de poliéster.

o contra-eletrodo (placa de Pt com  $10 \text{ cm}^2$  de área útil) e o eletrodo de referência (eletrodo saturado de calomelano, ESC). Os compartimentos do contra-eletrodo e do eletrodo de trabalho são separados por uma placa porosa de vidro, de porosidade média. Esta tem por finalidade evitar a contaminação da solução, na vizinhança do eletrodo de trabalho, pelos produtos das reações, ocorrendo no contra-eletrodo. Os compartimentos dos eletrodos de referência e de trabalho se comunicam por meio de um tubo capilar (capilar de Luggin), que tem a função de minimizar a queda de potencial IR, entre o eletrodo de trabalho e a ponta sensível do eletrodo de referência (16). Os compartimentos dos eletrodos foram feitos de vidro pyrex, com uma janela plana de quartzo presa na parte inferior do compartimento do eletrodo de trabalho por meio de um suporte de Teflon. As tampas dos compartimentos do contra-eletrodo e do eletrodo de trabalho foram feitas de lucite. Sua função foi permitir um controle da atmosfera e dos gases dissolvidos na solução.

As soluções eletrolíticas usadas, foram preparadas com água deionizada, a partir de reagentes com grau de pureza P.A., disponíveis comercialmente. Nenhuma purificação adicional foi feita nos reagentes. Em alguns casos usou-se água bi-distilada no preparo das soluções.

A desoxigenação dos eletrólitos foi feita pelo borbulhamento de  $\text{N}_2$  seco com pureza mínima de 99,99% (SS-W, White Martins S.A.), diretamente na célula. Quando foi necessário saturar o eletrólito com oxigênio, usou-se  $\text{O}_2$  ultra puro (99,99%) da White Martins S.A.

A menos que seja mencionado especificamente, o potencial do eletrodo semicondutor foi controlado pelo uso de um potenciostato. Este instrumento sempre opera com uma célula de

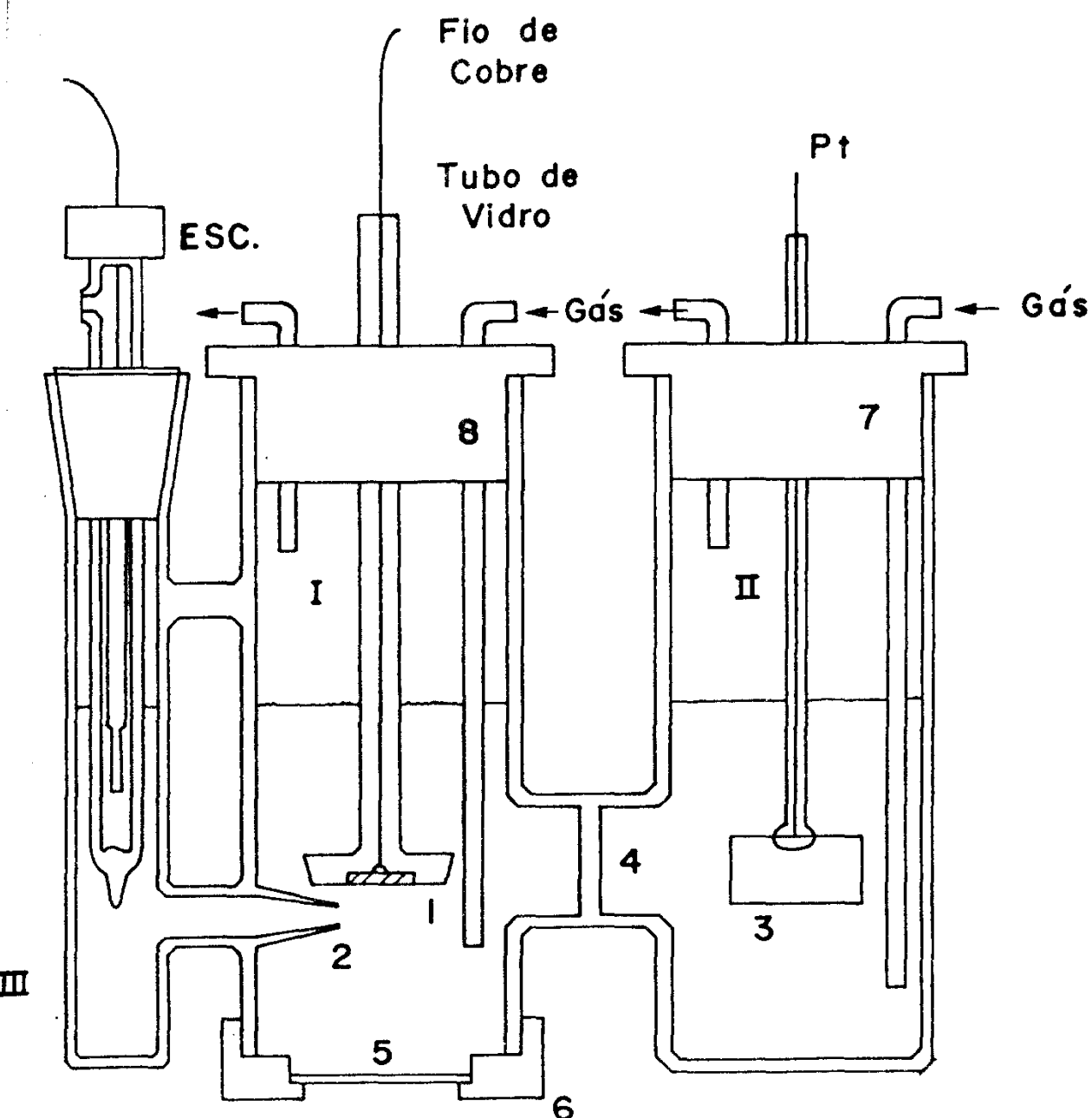


Fig. 5.4- Vista frontal da célula fotoeletroquímica usada: I, II e III são os compartimentos dos eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodo; 1, cristal; 2, capilar de Luggin; 3, contra eletrodo (pt); 4, placa de vidro poroso; 5, janela plana de quartzo; 6, suporte de Teflon; 7 e 8, tampas de lucite; ESC, Eletrodo Saturado de Calomelano.

três eletrodos, e sua função básica é manter uma diferença de potencial pré-determinada, entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, pela variação automática da corrente entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho(16). O potenciostato, usado neste trabalho, foi construído (17) de acordo com um esquema publicado previamente (18). Quando necessário, multímetros Keitley 171 e eletrômetros Keitley 616 foram usados para medidas de corrente e potencial DC. Para o registro dos sinais foram usados, de acordo com o tipo de experiência, o "Strip-recorder HP 7100 BM", o "X-Y recorder HP 7004 B", o osciloscópio "Storage-Scope Tektronix 7613" com um amplificador diferencial Modelo 7A22, e o "lock-in amplifur PAR- 124 A".

#### B. Medidas de Capacitância em Função do Potencial

A capacitância da região de carga espacial foi determinada a partir de medidas de impedância da interface semicondutor-eletrólito, feitas por dois métodos distintos: o método de PSD ("Phase-Sensitive Detection"), de uso recente em sistemas eletrodo sólido/solução (18-20) e um método diferencial, usado mais recentemente por Butler (21) para medidas de capacitância de uma interface p-GaP/O, 1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

O método de PSD - Este foi o método mais usado neste trabalho, devido à grande facilidade com que os dados são obtidos. Ele mede, dinamicamente, a impedância capacitiva da interface SE em função do potencial do eletrodo semiconductor com o auxílio de um amplificador "lock-in" (17-19). A parte principal de um amplificador

"lock-in" é um detetor sensível à fase ("Phase-sensitive Detector"). Desta forma, a impedância através da interface SE, que é medida como a magnitude da admitância, pode ser detetada com o amplificador "lock-in", dividindo a corrente alternada em duas componentes: uma em fase e outra em quadratura.

Neste método de medida dinâmica de impedância, um pequeno sinal senoidal de frequência  $f$  é sobreposto a uma tensão DC, controlada com um potenciostato. É conveniente representar o circuito equivalente de uma célula, como uma combinação em paralelo de um capacitor  $C$  e um resistor  $R$ . A admitância complexa do circuito paralelo de  $C$  e  $R$  é dada por

$$Y = Z^{-1} = G + jS = R^{-1} + j\omega C, \quad (5.1)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular ( $\omega = 2\pi$ ),  $G$  a condutância e  $S$  a susceptância ou impedância capacitiva. A corrente alternada através da interface semicondutor-eletrólito pode ser, então, dividida em duas componentes  $I_F$  e  $I_Q$  por um amplificador "lock-in".

$$I = I_F + I_Q = I_R + I_C = V(G + jS) = V(R^{-1} + j\omega C), \quad (5.2)$$

onde  $V$  é a amplitude do sinal senoidal, aplicado. Portanto, podemos medir, direta e potenciodinamicamente, a condutância  $R^{-1}$  e a susceptância  $\omega C$ , contra o potencial do eletrodo, desde que se use uma unidade que possa varrer o potencial no intervalo desejado.

Na Fig. 5.5 é mostrado um diagrama de blocos do circuito utilizado por este método (blocos ligados com linhas sólidas). Um pequeno sinal senoidal de amplitude  $\leq 3\text{mV}$ , fornecido pelo gerador de função do "lock-in" foi sobreposto ao sinal do gerador de rampa e ambos foram aplicados ao eletrodo de trabalho, através do potenciostato. O intervalo de frequência usado foi de 500-5000Hz.

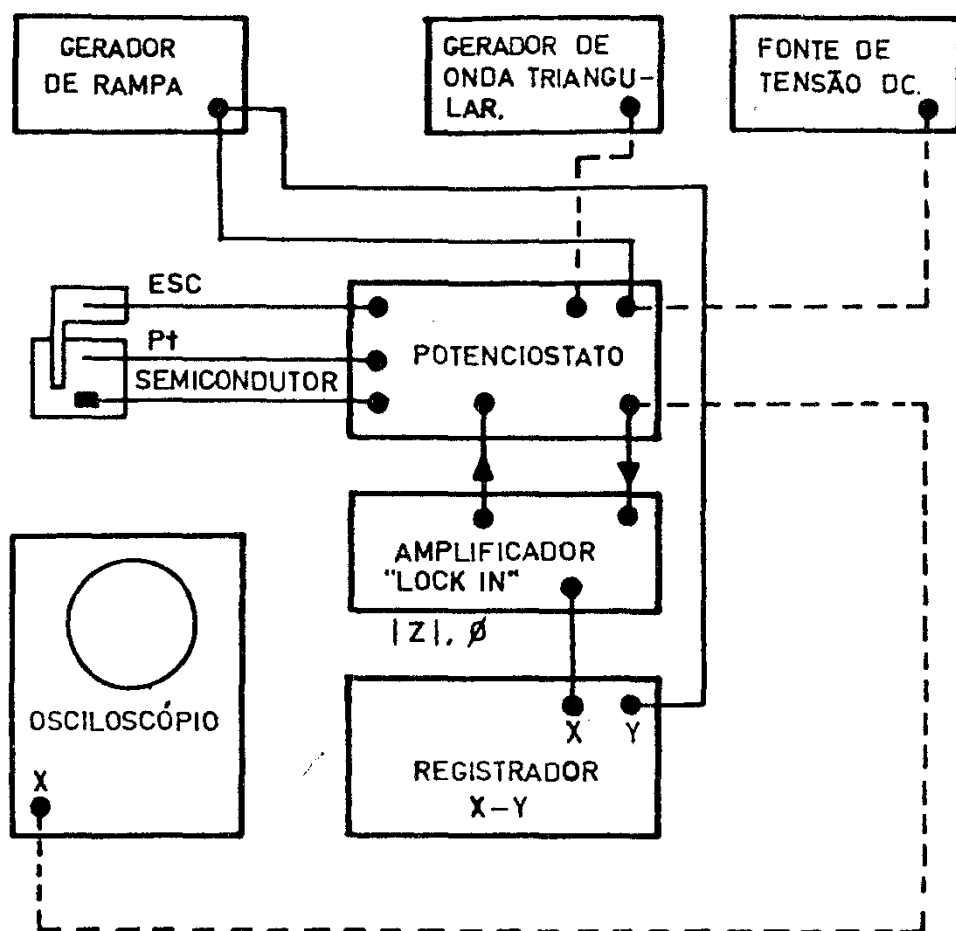


Fig. 5.5- Arranjo experimental para medidas de capacitância da célula no escuro. Os blocos ligados por linha sólida representam o arranjo para medidas pelo método de PSD; os blocos ligados por linhas pontilhadas representam o arranjo para medidas pelo método diferencial.



Dentro deste intervalo, as medidas de  $C$  foram totalmente lineares, conforme foi testado com uma "dummy cell". A susceptância da interface SE, que é diretamente proporcional a queda de tensão numa resistência  $r$ , no conversor corrente-tensão, anexado ao potenciostato, foi medida pelo amplificador "lock-in" e calibrada com uma capacitância padrão, usada como "dummy cell". Após amplificação do sinal pelo amplificador "lock-in", uma tensão proporcional a  $\omega C$  era fornecida ao registrador X-Y, que registrava, diretamente, a relação susceptância-potencial.

O método diferencial - Este é um método estático, que fornece uma medida indireta da impedância da interface semicondutor/eletrólito. Para tal, uma onda triangular de baixa amplitude é sobreposta a uma tensão DC, controlada com um potenciostato. Se o circuito equivalente da célula é representado por um capacitor  $C$  e um resistor  $R$ , ligados em paralelos, a corrente alternada, através da interface, é dada por

$$I = I_R + I_C = GV + C \frac{dV}{dt} \quad , \quad (5.3)$$

onde  $V$  é a amplitude do sinal triangular aplicado,  $G$  é a condutância ( $G=R^{-1}$ ) e  $C$  é a capacitância. A forma de onda da corrente, e sua amplitude, permitem a determinação da impedância da interface SE.

Na Fig. 5.5 é mostrado um diagrama de blocos do circuito utilizado por este método (blocos ligados entre si por meio de linhas interrompidas). Um sinal de amplitude da ordem de 100 mV, fornecido pelo gerador de onda triangular foi sobreposto a uma tensão contínua, fornecida pelo gerador de tensão DC. Ambos os sinais foram aplicados ao eletrodo de trabalho, através do poten

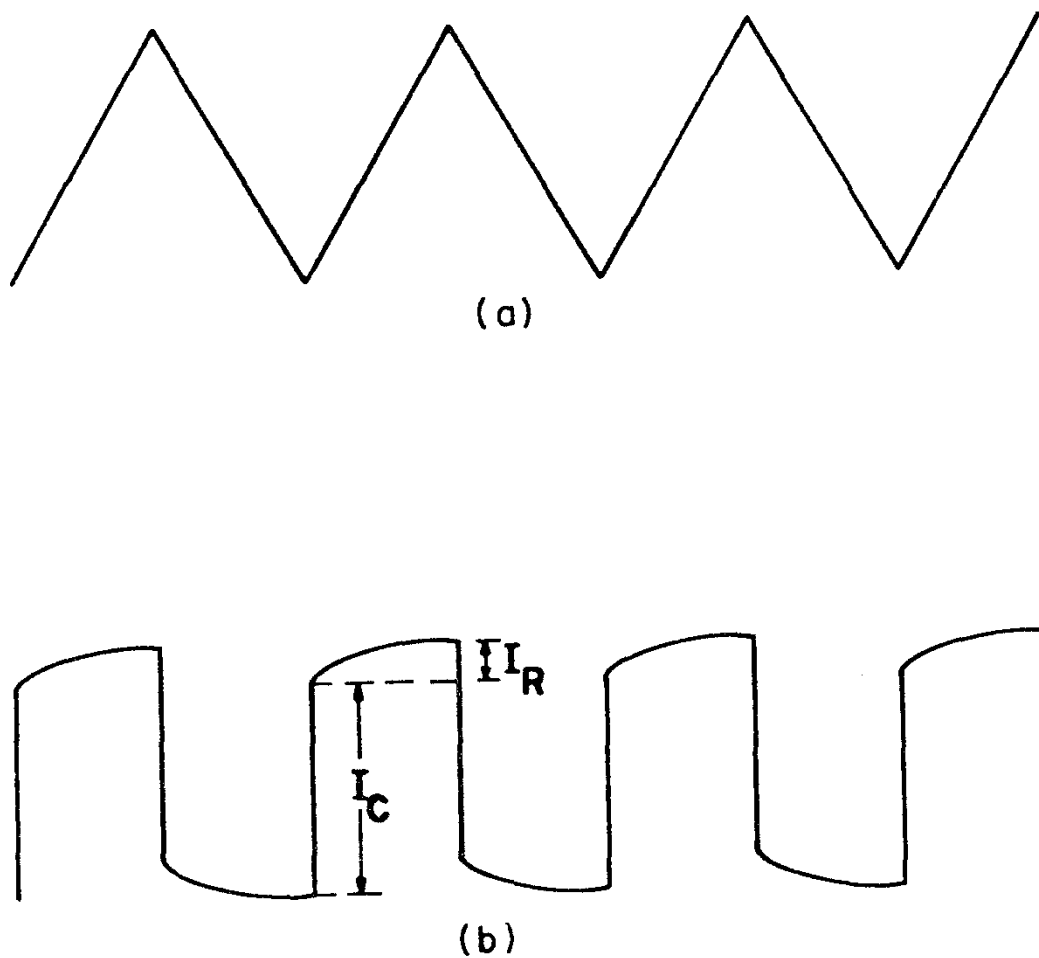


Fig. 5.6- Medida de capacitância pelo método diferencial:

- a) sinal a.c. injetado no potenciostato;
- b) sinal que representa a corrente drenada pelo potenciostato.

ciostato. Para cada eletrodo, a frequência da onda triangular (Fig. 5.6(a)) foi ajustada de modo a tornar a forma de onda da corrente o mais próximo possível de uma onda quadrada (Fig. 5.6(b)). Esta precaução tem por objetivo, anular a influência da capacitância de estados de superfície,  $C_{ES}$ , na medida. Para os cristais usados neste trabalho, a capacitância,  $C_{ES}$ , pôde ser considerada desprezível, para frequências entre 20 e 50 Hz. Numa frequência em que  $C_{ES}$  é desprezível, a corrente através da célula apresenta uma forma de onda como aquela mostrada na Fig. 5.6(b), que é registrada na tela do osciloscópio. Para um determinado eletrodo, as amplitudes  $I_R$  e  $I_C$  são função do potencial do eletrodo, o qual é ajustado, manualmente, ponto a ponto. Das medidas de  $I_R$  e  $I_C$  é possível calcular  $G$  e  $C$ , usando a Eq. (5.3), desde que os valores de  $V$  e de sua derivada com o tempo sejam conhecidos. A capacitância  $C$  foi inicialmente calibrada com uma capacitância padrão, usada como uma "dummy cell".

Para todos os cristais, as medidas de capacitância foram efetuadas com o eletrólito em equilíbrio com o ar de desoxigenado com  $N_2$  seco. Nenhuma diferença foi detectada nos resultados, entre as duas situações.

### C. Medidas de Corrente-Potencial e Fotorresposta Espectral

A Fig. 5.7 mostra, em diagramas de blocos, o arranjo experimental usado para medidas de fotocorrente em função do potencial ( $I - V$ ) ou em função do comprimento de onda ( $I - \lambda$ ). O amplificador "lock-in" e o obturador de luz<sup>+</sup> ("Chopper") ligados em sincronismo, só foram usados para se medir pequenos sinais de

---

+ PAR Modelo 191

- 1- Lâmpada de Xenônio
- 2- Filtro de água
- 3- Lente de quartzo
- 4- Monocromador

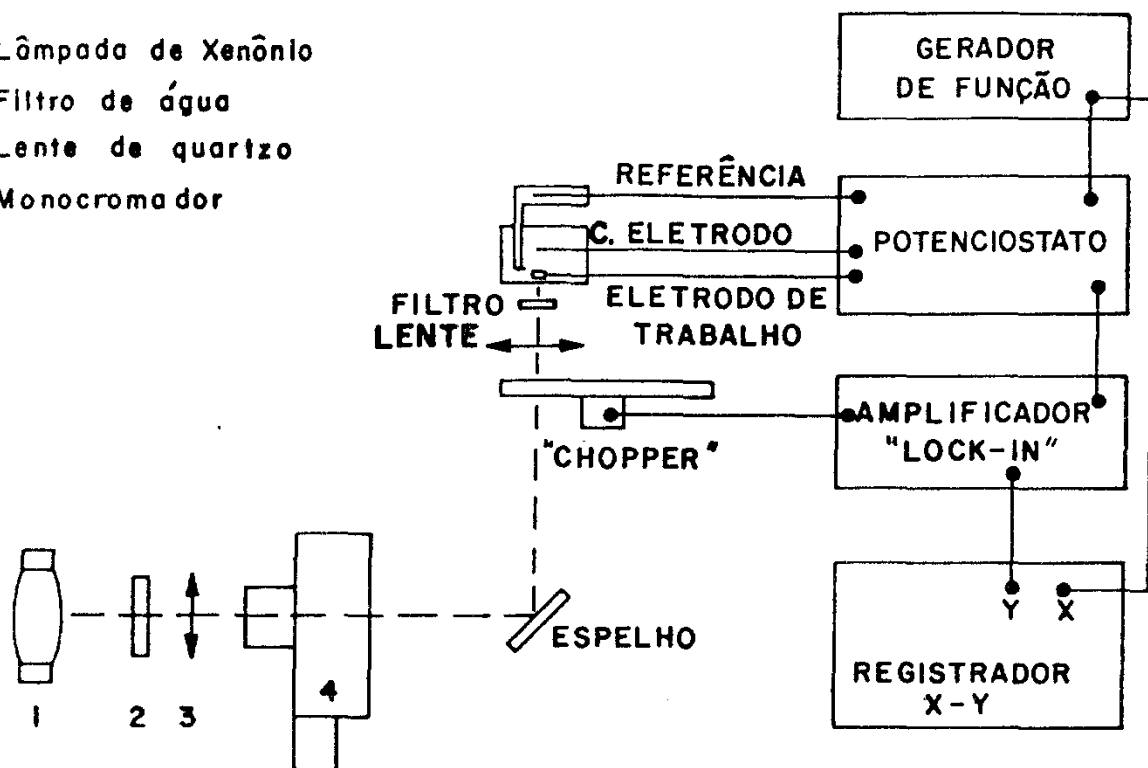


Fig. 5.7- Arranjo experimental usado para medidas de I-V vs. ESC e I- $\lambda$ . O obturador ("chopper") de luz e o amplificador "lock-in" sô foram usados para baixos sinais de fotocorrente, como no caso de excitação do semiconductor com luz de energia  $h\nu < E_G$ .

fotocorrente, como no caso de excitação luminosa do semicondutor com luz de energia  $h\nu < E_G$ , a fim de aumentar a relação sinal/ruído. Para fortes sinais, esses dois instrumentos foram dispensáveis.

Para as medidas de  $I - V$ , o potencial do eletrodo semicondutor é variado dinamicamente, por meio de um sinal em forma de rampa, com velocidade de varredura variável, proveniente do gerador de funções. Este sinal é aplicado ao eletrodo de trabalho (semicondutor), através do potenciostato. A corrente  $I$ , que é proporcional à queda de tensão num resistor  $r$  no conversor de corrente-tensão, anexo ao potenciostato, é fornecida diretamente ao registrador  $X - Y$ , no caso de sinais fortes, ou através do amplificador "lock-in" no caso de sinais fracos. No registrador  $X - Y$  é registrada a relação  $I - V$  vs. ESC.

As curvas  $I - V$  foram obtidas no escuro e sob iluminação numa velocidade de varredura de 5 ou 10 mV/s. O uso de velocidades de varredura mais altas resultaram em valores de corrente  $I$  dependendo da varredura. Para sinais fortes o potencial da platina vs. ESC foi medido com um eletrômetro e registrado, simultaneamente, em outro registrador  $X - Y$ . Em alguns casos, foi registrado o potencial do eletrodo semicondutor vs. o eletrodo de platina (sistema de dois eletrodos).

Para as medidas de fotocorrente em função do comprimento de onda,  $I - \lambda$ , o potencial do eletrodo de trabalho (semicondutor) foi mantido num valor constante, por um sinal degrau, proveniente do gerador de funções. Este sinal é aplicado ao eletrodo de trabalho através do potenciostato. A fotocorrente  $I$  como função do comprimento de onda da luz incidente, é fornecida, diretamente, ao registrador  $X - Y$ , no caso de sinais fortes, ou através do amplificador "lock-in" no caso de sinais fracos. Aqui

o registrador X - Y funciona com uma base de tempo e registra a relação  $I - \lambda$ , em virtude do sincronismo de sua varredura com aquela do monocromador. A frequência de obturação da luz, usada em algumas experiências, foi de 5Hz.

A fonte de iluminação consistia de um sistema ótico, dispondo de uma lâmpada de Xe de 2500 W de altíssima pressão, (Hanovia 975C - 39), um monocromador (SPEX 1704), filtros, lentes de quartzo e espelhos de vidro plano aluminizado, resultando num feixe monocromático de intensidade máxima da ordem de  $1 \text{ mW/cm}^2$ , conforme é mostrado na Fig. 5.8. O monocromador dispunha de uma rede de difração<sup>+</sup> de 1200 ranhuras/mm, apropriada para a região ultravioleta. O comprimento focal do monocromador era de 1m e as fendas de entrada e saída foram usadas com uma abertura de 3 mm. Disto, resultava uma resolução de  $25 \text{ \AA}$ , nas medidas de  $\lambda$ .

Nas experiências de fotoresposta com luz de  $h\nu < E_G$ , esta, após ser obturada, passava através de um filtro a fim de remover componentes de luz UV que não foram absorvidas pelo sistema ótico. Este processo de filtragem é de extrema importância uma vez que a resposta a luz de energia  $h\nu < E_G$ , que nos interessa, é algumas ordens de grandeza menor do que a resposta à luz de energia  $h\nu > E_G$ . Desta forma, uma pequena porção de luz UV desviada, originalmente, do sistema ótico, pode acarretar uma resposta errônea. O melhor filtro encontrado foi uma placa de vidro pyrex combinada com uma fatia de 2 mm de espessura do material não reduzido, que estava sendo estudado. A eficiência deste filtro foi checada, pela verificação da fotoresposta para energias  $h\nu > E_G$ . Uma vez que esta fotoresposta foi menor do que aquela para  $h\nu < E_G$  fi

---

+ Modelo  $\neq$  (Bauch & Lomb)

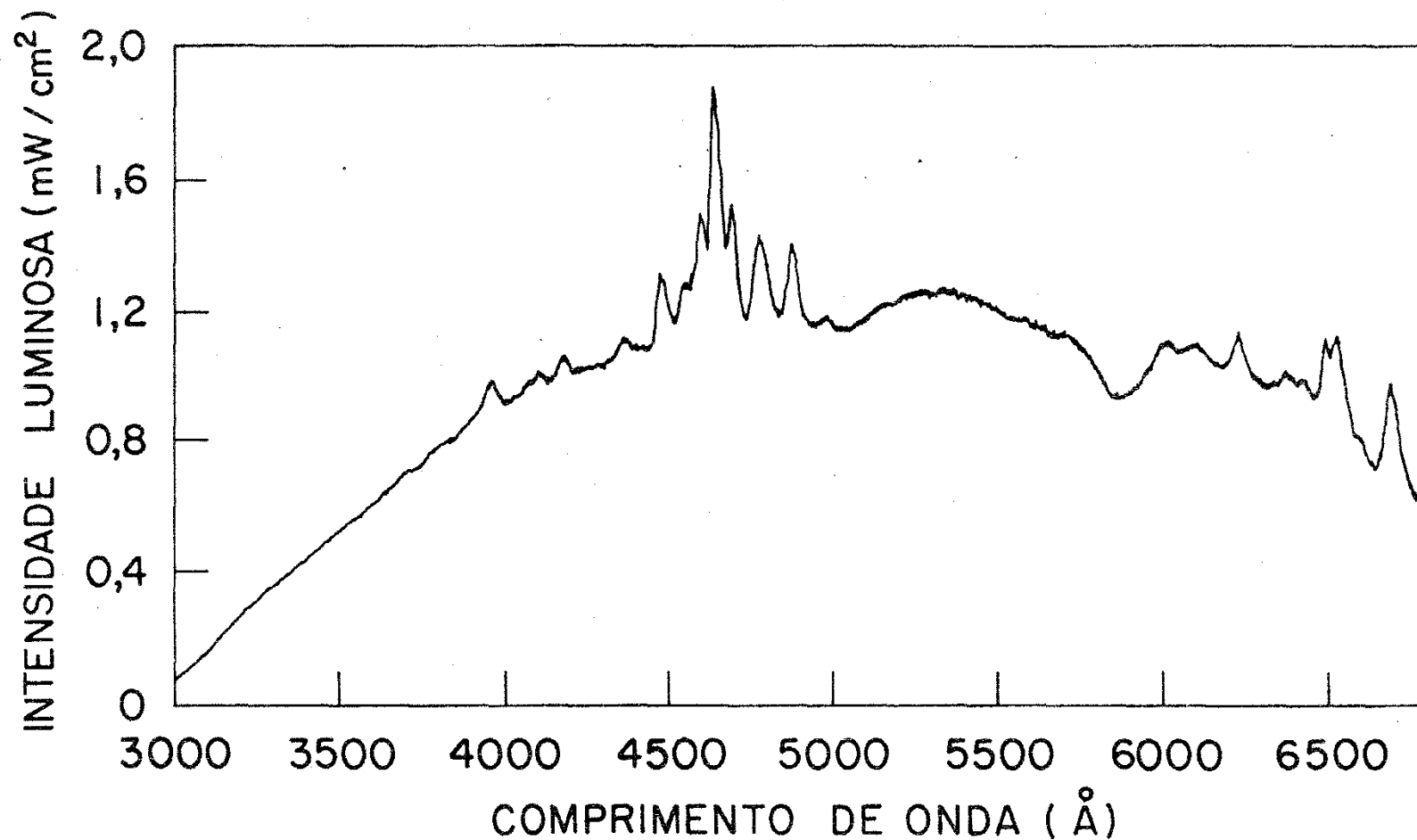


Fig. 5.8- Espectro luminoso resultante do sistema ótico, com lâmpada de Xe, descrito no texto. Ele foi obtido com o detector de radiação "Laser Precision Radiometer", estando o sensor na posição do eletrodo semiconductor.

camos seguro de que a filtragem foi adequada. Sinais errôneos devido a luz UV, desviada, originalmente, do sistema ótico, foram observadas sem o uso deste processo de filtragem.

Em alguns casos o sistema ótico, acima descrito, foi substituído por outro consistindo de uma lâmpada de mercúrio de 100W, de alta pressão, (OSRAM HBO 100W/2), com o feixe focalizado diretamente no semicondutor ou, eventualmente, através de filtros passa-banda ou neutros, resultando num feixe policromático de intensidade máxima da ordem de  $1 \text{ W/cm}^2$ . Na Tabela 5.4 são apresentadas informações mais detalhadas sobre os filtros usados.

TABELA 5.4

Informações sobre os filtros usados

Origem	Modelo Nº	Característica	Transmissão
ORIEL	G-772-4750	passa-baixo	$\lambda \geq 4750 \text{ Å}$
ORIEL	G-522-3650	passa-banda	$\lambda = 3650 \pm 100 \text{ Å}$
Internat.Light	WBS-320	passa-banda	$4000 \text{ Å} \geq \lambda \geq 200 \text{ Å}$
Materials Res. Co.	$\text{TiO}_2$	passa-baixo	$\lambda \geq 4100 \text{ Å}$
N.L.I. Inc.	$\text{SrTiO}_3$	passa-baixo	$\lambda \geq 3850 \text{ Å}$
UNICAMP	$\sim 10 \text{ cm H}_2\text{O}$ (destilada)	passa-alto	$\lambda \leq 9000 \text{ Å}$

Para medidas de intensidade luminosa foram usados



qualquer um dos três detetores de radiação especificados a seguir:

- i) "Radiant Flux Meter" HP 8330 A em combinação com o detetor HP 8334 A, permitindo medidas entre  $10^{-6}$  e  $10^{-1}$  W/cm<sup>2</sup>, com resposta plana entre 0,3 e 1,2  $\mu$ m;
- ii) "Laser Precision Radiometer", RK 5100 com o sensor proelétrico RK 541, permitindo medidas entre  $10^{-5}$  e  $10^1$  W/cm<sup>2</sup> com resposta plana entre 0,25 e 16  $\mu$ m (erro de apenas 4% neste intervalo);
- iii) "IL 700 Reasearch Radiometer" com um sensor de tipo quântico, Modelo SE 400 W, permitindo medidas entre  $10^{-12}$  e 1W/cm<sup>2</sup>. Por ter uma eficiência variável com o comprimento de onda, as medidas efetuadas com este instrumento necessitaram de uma corrreção baseada na curva de calibração do sensor.

## 6. PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DE ELETRODOS DE RUTILIO ( $\text{TiO}_2$ ) NATURAL

### 6.1.- Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões do estudo que realizamos (1) sobre a fotoeletrolise da água, utilizando rutilo (n -  $\text{TiO}_2$ ) natural, mono e policristalino, como anodo semiconductor numa célula fotoeletroquímica. A compreensão do papel das impurezas de ferro - normalmente existentes no minério de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) - no desempenho desses anodos, é facilitada por um estudo comparativo, feito, paralelamente, utilizando anodos de monocristais sintéticos de n -  $\text{TiO}_2$ , "puro" e dopado, intencionalmente, com Fe.

O comportamento fotoeletroquímico dos eletrodos é estudado a partir das seguintes medidas efetuadas para cada eletrodo: característica I - V, resposta espectral da fotocorrente ( $I_f - \lambda$ ) e capacitância - potencial.

### 6.2.- Características I - V

A Figura 6.1a ilustra as características I - V típicas, no escuro e sob iluminação UV ( $\sim 80 \text{ mW/cm}^2$ ), de amostras de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) natural, mono (MN) e policristalino (PN). Na mesma figura é apresentada, para efeito de comparação, a característica I - V típica, também no escuro e sob iluminação UV ( $\sim 80 \text{ mW/cm}^2$ ), de amostras monocristalinas de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) sintético (MS). Por conveniência, essas curvas são apresentadas juntamente com as características I - V do catodo de platina, obtidas simultaneamente para cada eletrodo semiconductor sob iluminação, estando a Pt saturada.

rada com hidrogênio. Desta maneira, é possível visualizar o potencial de ambos os eletrodos, em relação ao ESC, para todos os pontos da curva I - V, e, conseqüentemente, determinar a tensão do eletrodo semicondutor em relação ao eletrodo metálico (Pt), ou seja, a tensão de polarização da célula. Tais curvas foram obtidas potenciostaticamente, com os eletrodos imersos numa solução eletrolítica de NaOH 1M. Foi usada uma varredura de potencial de 5 mV/s, no sentido de potenciais mais negativos. No compartimento da platina, o eletrólito foi dearificado. Os resultados apresentados nesta figura, independem da presença de  $O_2$  dissolvido no compartimento do  $TiO_2$ . As superfícies dos monocristais natural (MN) e sintético (MS), expostas ao eletrólito, eram ambas paralelas ao plano (001). A condição de superfície dessas amostras, inclusive a de  $TiO_2$  policristalino (PN), era do Tipo I, descrito no Cap.5, item 5.3. A identificação dessas amostras com a nomenclatura da TABELA 5.2 é a seguinte: MS=  $TiO_2$  (II C04); MN=  $TiO_2$  (I01ND) e PN=  $TiO_2$  (RN0104).

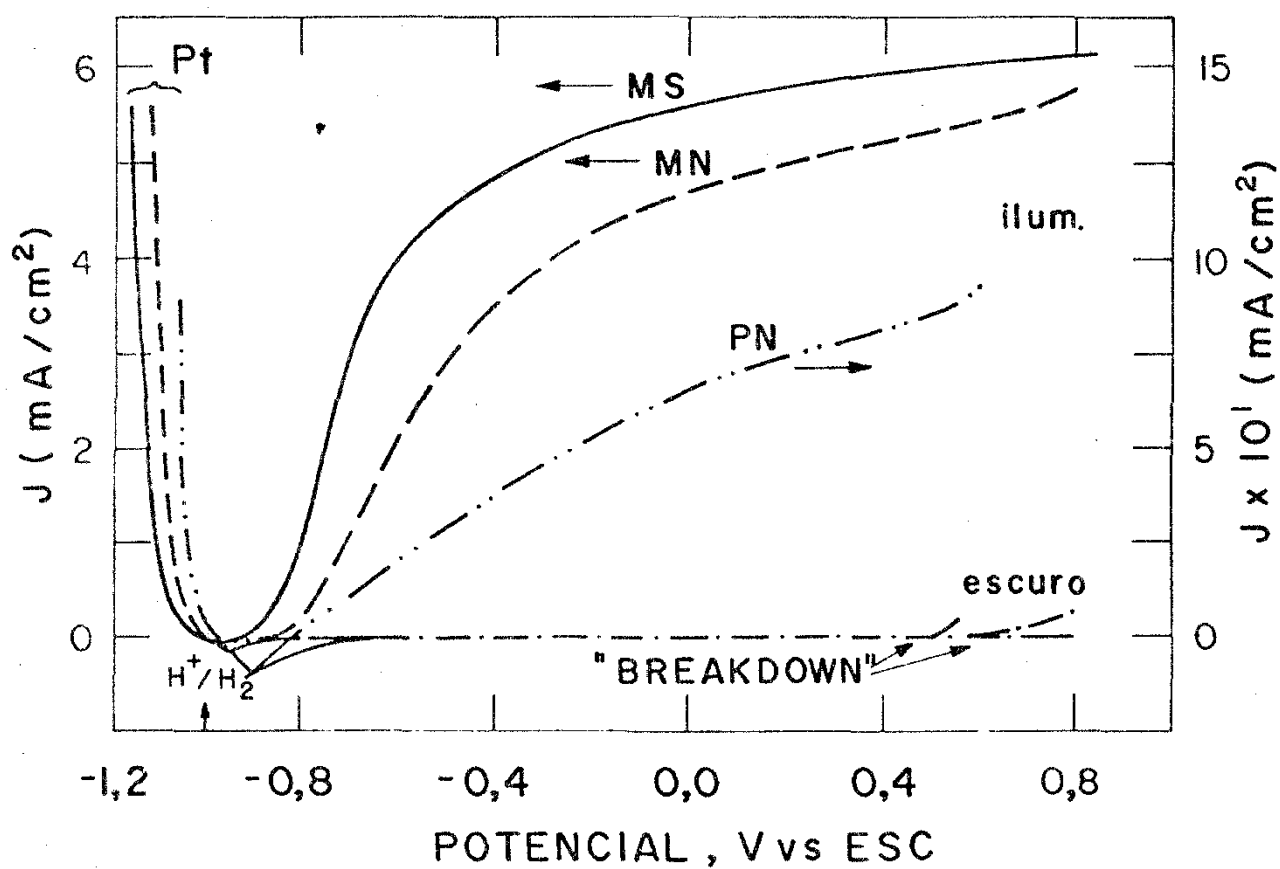
Da Figura em exame é possível observar que:

- As curvas características do anodo e catodo interceptam-se num valor  $J = 0$  (amostra MS) e em valores  $J < 0$  (amostras MN, e PN);
- Os potenciais de fotocorrente nula,  $V_0$  (interseção das curvas características no escuro e sob iluminação), tanto para a amostra MN como para a amostra PN são mais positivas do que o potencial de geração do hidrogênio,  $V(H^+/H_2) = -1,04$  V vs. ESC. Verifica-se que:  $V_0(PN) > V_0(MN) > V_0(MS) = V(H^+/H_2)$ . O potencial  $V_0$  indica, aproximadamente, a condição de banda plana do semicondutor. Sua comparação com  $V_{BP}$ , calculado de medidas de capacitância é feito na TABELA 6.2. O valor de  $V(H^+/H_2)$  foi calculado a partir da seguinte expressão (2):

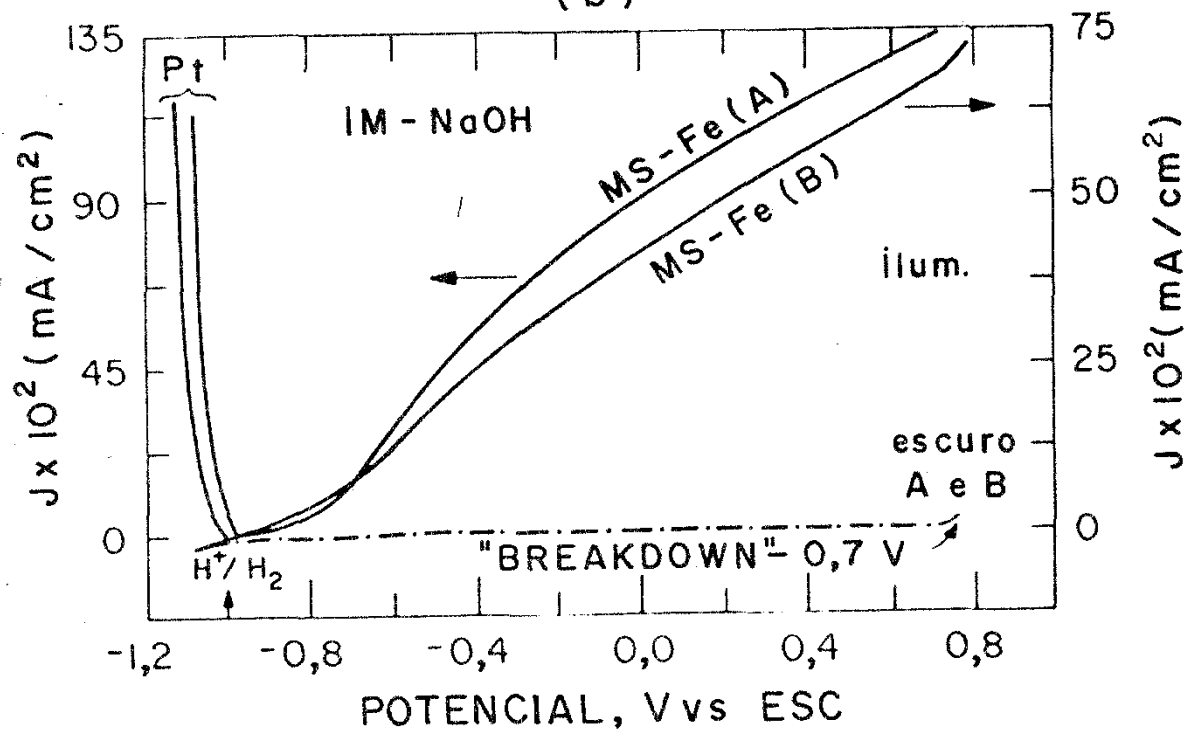
Fig. 6.1- Características J-V para eletrodos de  $n\text{-TiO}_2$ , no escuro e sob iluminação uv ( $\sim 80 \text{ mW/cm}^2$ ). As curvas foram tiradas potenciostaticamente com uma varredura de potencial na razão de  $5\text{mV/s}$ . Eletrólito NaOH 1M, desoxigenado. As características I-V para o catodo de Pt também são apresentadas:

- a) PN, policristal de rutilo natural;  
MN, monocristal de rutilo natural;  
MS, monocristal de rutilo sintético.
- b) Monocristais sintéticos de rutilo dopado com Fe: MS-Fe(A) - 290 ppm, MS-Fe(B) - 410 ppm.

(a)



(b)



$$V(H^+/H_2) \approx -0,0592 \times pH - 0,0296 \log P_{H_2}, \quad (6.1)$$

supondo  $P_{H_2} = 1$ , e usando o valor  $pH = 13,5$ , medido para a solução utilizada.  $V_0$  sofreu um deslocamento de 58 mV/pH na direção de potenciais mais positivos, quando foram usados eletrólitos com pH mais baixo. Convém salientar, entretanto, que a forma e as posições relativas das curvas características do anodo e catodo, não mudaram com o pH;

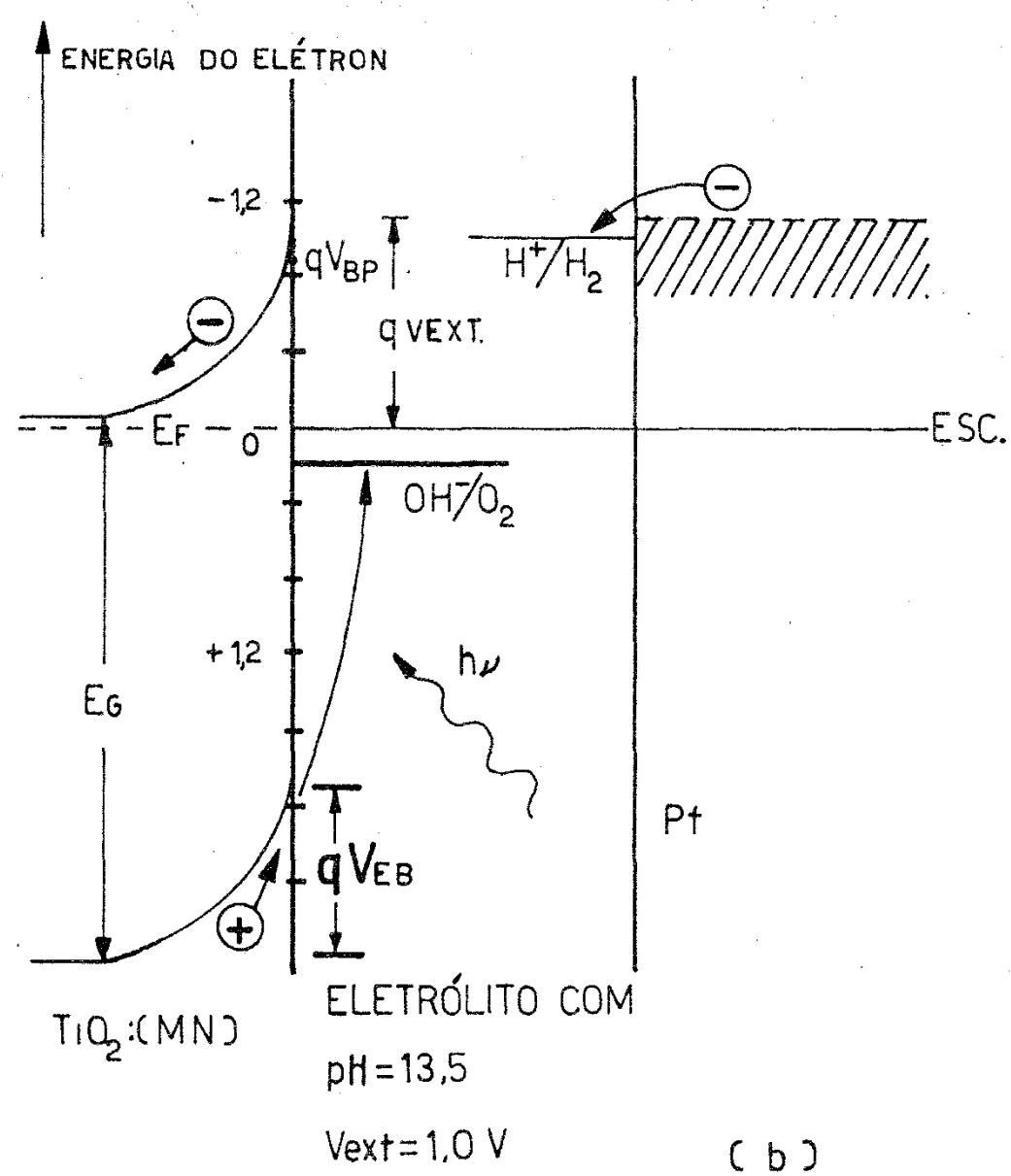
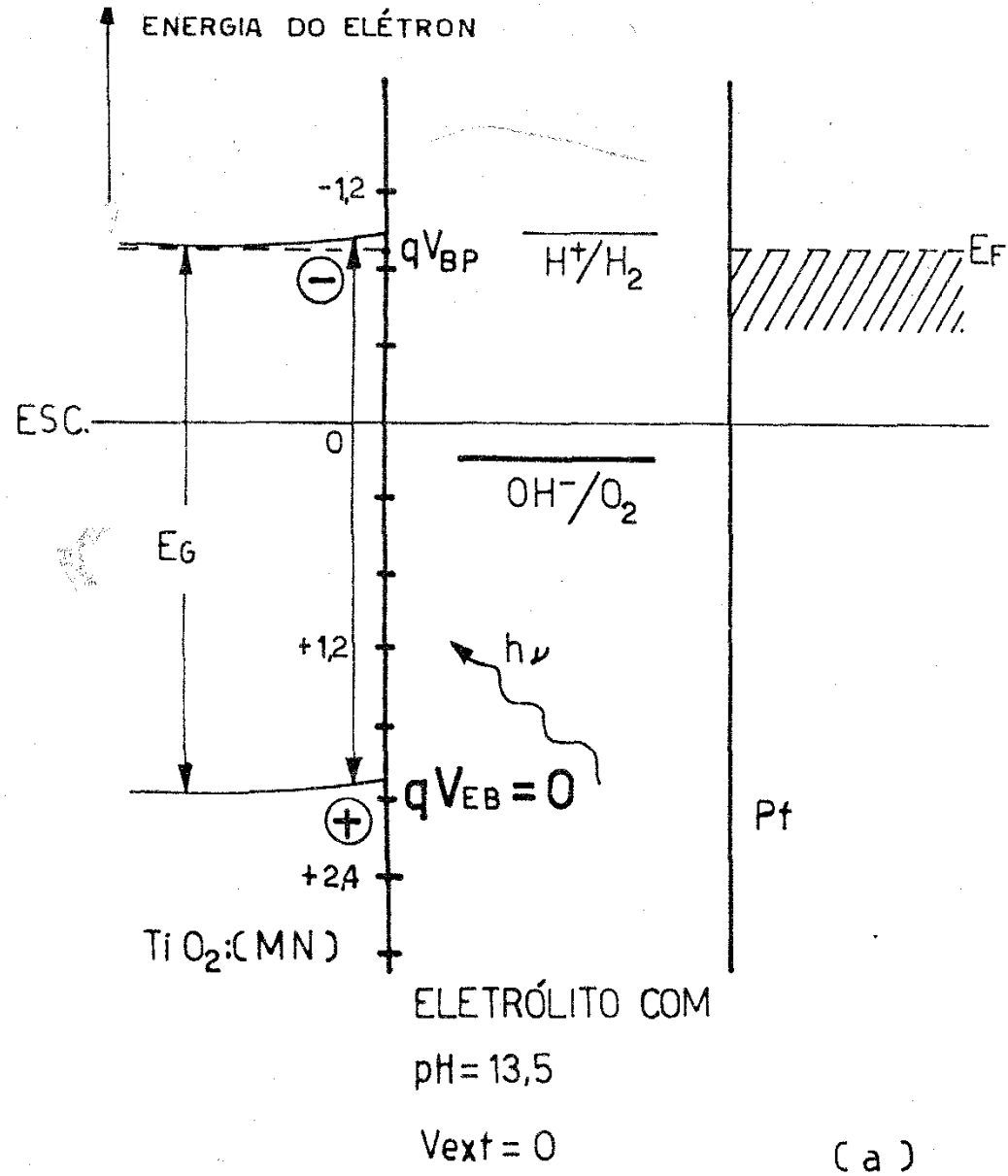
c) Em 0 V vs. ESC, o que corresponde a uma tensão externa,  $V_{ext} = 1,0V$ , aplicada inversamente à célula (semicondutor positivo em relação à platina),  $J_0(MN) \sim 0,8 J_0(MS)$  e  $J_0(PN) \sim 0,1 J_0(MN)$ ;

d) A fotocorrente para o rutilo natural monocristalino (MN) não atinge um patamar como ocorre para o monocristal sintético (MS). Comportamento semelhante é observado na fotocorrente para o rutilo natural policristalino (PN). Este resultado é comparável com o que fora observado para eletrodos de  $TiO_2$  policristalino, preparados a partir do pó de rutilo comercial, pulverizado em plasma por meio de arco elétrico (3);

e) No escuro e sob iluminação, ocorre um brusco acréscimo na corrente anódica dos eletrodos mono (MN) e policristalinos (PN) de rutilo natural, além de um certo potencial,  $V_{BP}$ , a que chamamos potencial de ruptura ("breakdown"). Observe-se que  $V_{BR}(MN) \sim 0,6V$  e  $V_{BR}(PN) \sim 0,5 V$  relativo ao ESC. Esses valores de potencial de ruptura estão próximos ao valor de  $V_{BR}$  observado para o  $TiO_2$  policristalino feito com pó de rutilo comercial, pulverizado em plasma por meio de arco elétrico. Os eletrodos de  $TiO_2$  monocristalino, sintético, (MS) não apresentaram apreciáveis correntes anódicas, mesmo para potenciais até 10 V vs. ESC.

Das observações a) e b) e dos diagramas de energia, mostrados nas Figs. 6.2(a) e 6.2(b) e construídos a partir dos da

- Fig. 6.2- Diagrama de níveis de energia para uma célula de fotoeletrolise com anodo de  $n\text{-TiO}_2$  natural monocristalino, MN e catodo de Pt.
- (a): célula sob iluminação em condições de curto circuito;  $V_{\text{ext}} = 0$
- (b): célula sob iluminação sob uma polarização externa  $V_{\text{ext}} = 1,0\text{V}$ .





dos da Fig.6.1 para o eletrodo MN, conclui-se que a fotoeletrólise da água, a exemplo do que ocorre com eletrodos de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) sintético (2,4), só é possível com o auxílio de uma polarização externa,  $V_{\text{ext}}$ , aplicada, inversamente, aos eletrodos da célula.

Da observação c) conclui-se que para uma polarização externa  $V_{\text{ext}} = 1,0 \text{ V}$ , a fotoeletrólise da água realizada com o rutilo natural monocristalino (MN) é quase tão efetiva (~80%) quanto a realizada com monocristais sintéticos de rutilo (MS). O mesmo, entretanto, não ocorre com os eletrodos de policristais naturais de rutilo (PN). Uma melhor comparação entre os eletrodos de rutilo natural e sintético, com respeito ao desempenho na fotoeletrólise da água, pode ser feita pelos resultados de eficiência de conversão,  $\eta_C$ , e fator de forma, FF, apresentados na TABELA 6.1. Esses parâmetros foram calculados das características  $I-V_{\text{EF}}$  das células fotoeletrolíticas (Figs. 6.3, 6.4 e 6.5), deduzidas da Fig. 6.1, segundo o critério discutido no item 4.5-a.

TABELA 6.1

Eficiência de conversão e fator de forma para células fotoeletrolíticas com anodos de n -  $\text{TiO}_2$  ( e catodo de platina brilhante)

Anodo	$\eta_C$ (%)	FF
$\text{TiO}_2$ (MS)	3,5	0,5
$\text{TiO}_2$ (MN)	2,4	0,4
$\text{TiO}_2$ (PN)	0,3	0,3

Convém salientar, que os valores de  $\eta_C$ , apresentados na TABELA 6.1, não foram corrigidos para a reflexão da luz nas superfícies dos respectivos eletrodos semicondutores. Como se pode observar da Fig. 3.8, a correção será mais importante para as mostras de  $\text{TiO}_2$  natural (MN e PN), visto que seus máximos de res

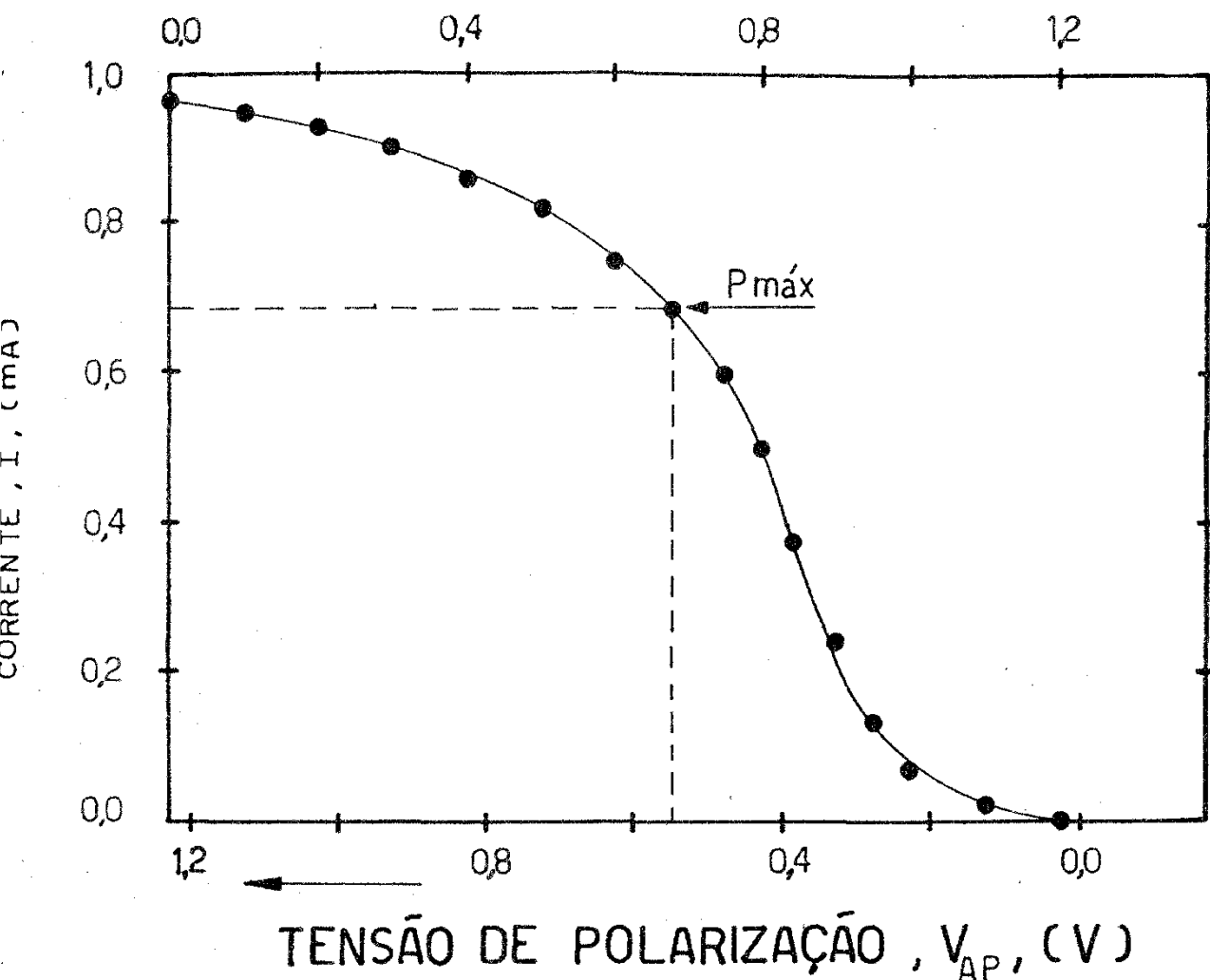
TENSÃO EFETIVA,  $V_{EF}$ , (V)

Fig. 6.3- Característica  $I-V_{EF}$  e  $I-V_{AP}$  da célula fotoeletrolítica  $MS-TiO_2/NaOH\ 1M/Pt$ , deduzida da Fig. 6.1 (amostra MS). O valor positivo da tensão de polarização, indica, que apenas energia química pode ser extraída da célula.

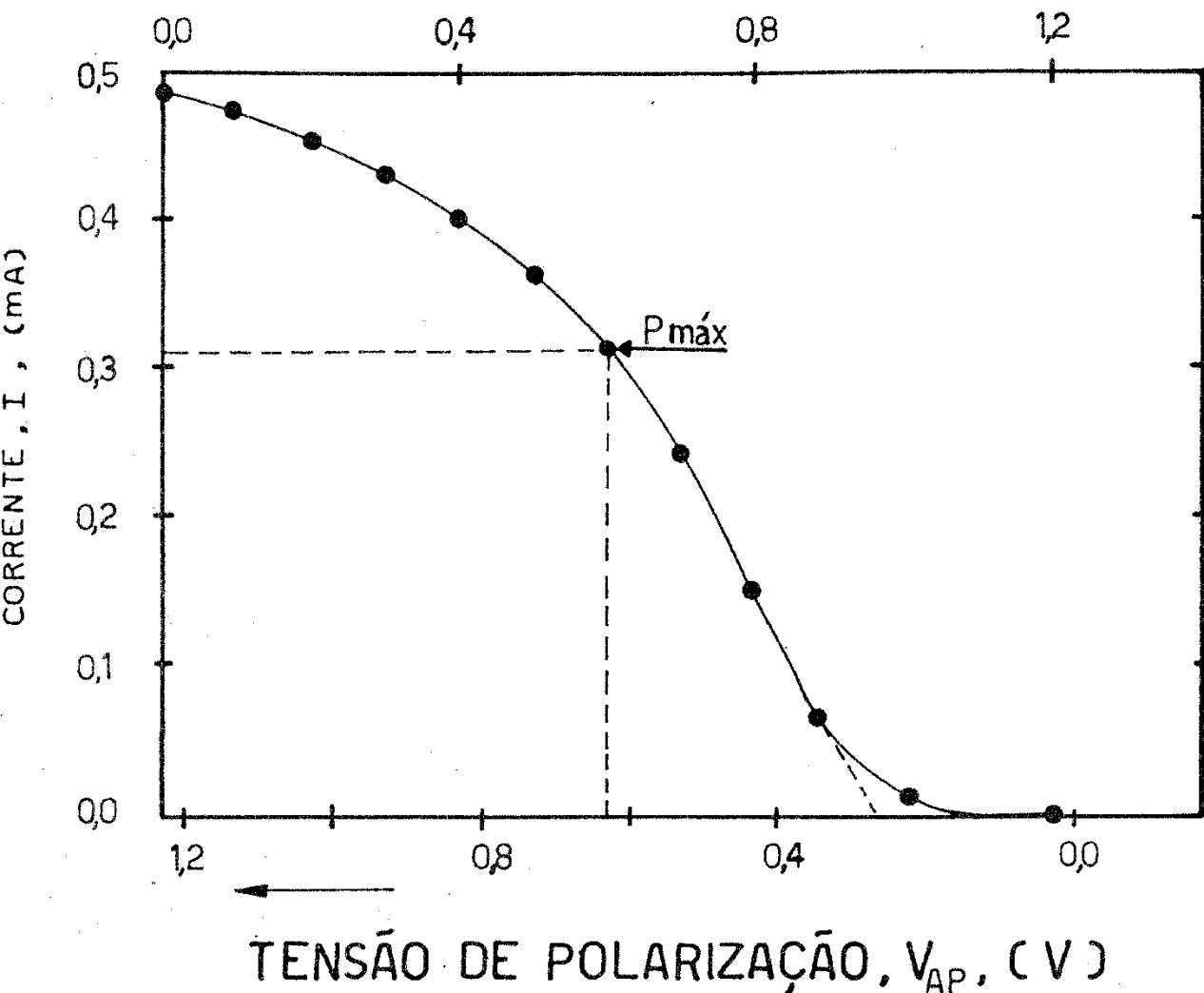


Fig. 6.4- Característica  $I-V_{EF}$  e  $I-V_{AP}$  da célula fotoeletrolítica MN-TiO<sub>2</sub>/NaOH 1M/Pt, deduzida da Fig. 6.1 (amostra MN). O valor positivo da tensão de polarização, indica, que apenas energia aúmica pode ser extraída da célula.

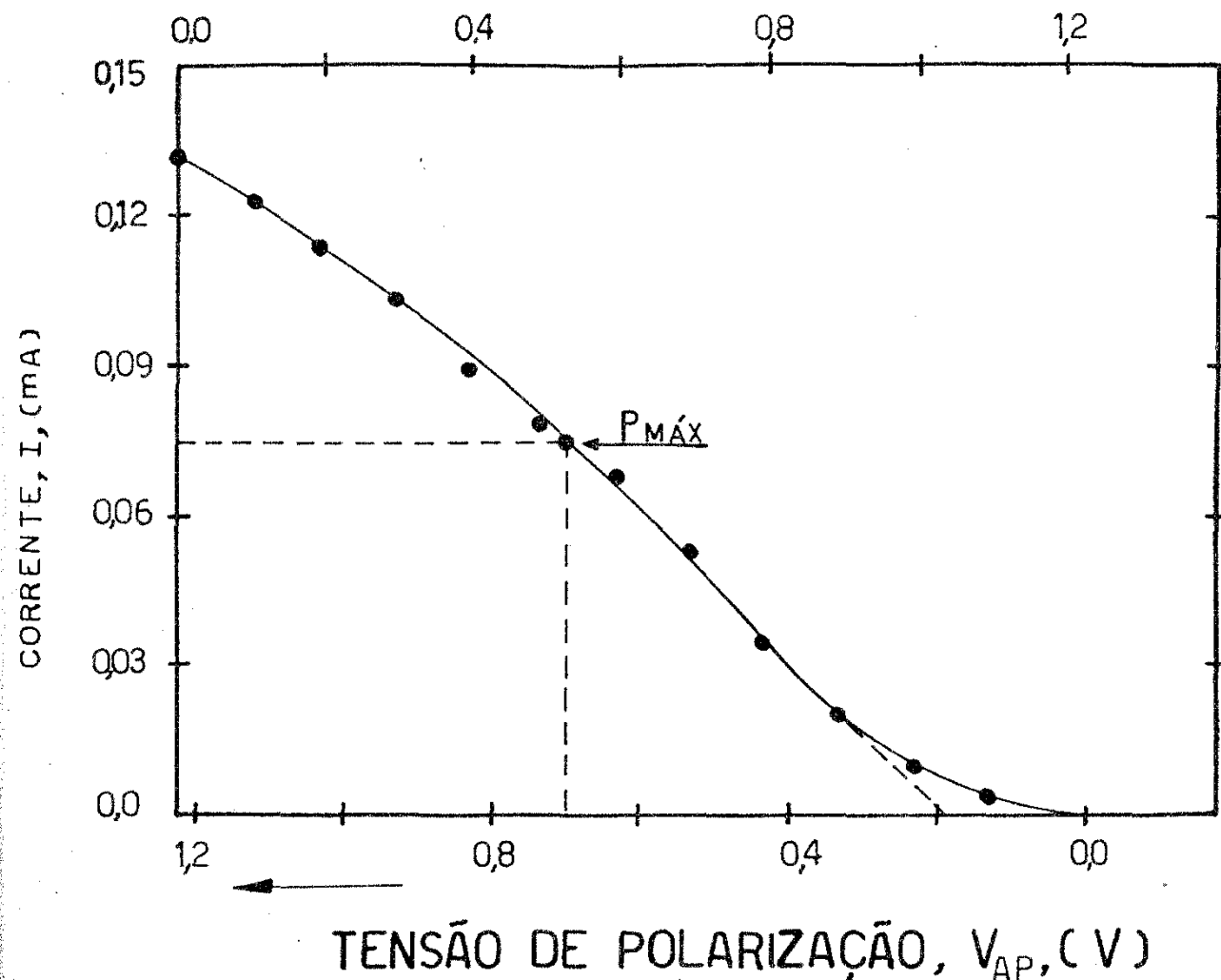
TENSÃO EFETIVA,  $V_{EF}$ , (V)

Fig. 6.5- Característica  $I-V_{EF}$  e  $I-V_{AP}$  da célula fotoeletrolítica  $PN-TiO_2/NaOH$  1M/Pt, obtida da Fig. 6.1 (amostra PN). O valor positivo da tensão de polarização, indica, que apenas energia química pode ser extraída da célula.

posta expectral de fotocorrente (veja Fig. 6.6a) ocorrem em energias maiores (menores comprimentos de onda), do que o da amostra de  $\text{TiO}_2$  monocristalino, sintético (MS). Melhores estimativas de  $\eta_c$  poderiam ser feitas se corrigíssemos a energia luminosa absorvida, usando a equação (3.30) para  $R_{90^\circ, \lambda}$ .

A Observação d) tem uma estreita ligação com a observação e): o brusco aumento de corrente que se verifica para as amostras MN e PN, em torno de 0,5V vs.ESC., coincide com a região onde o patamar de fotocorrente deveria ocorrer.

Das observações feitas nas características I - V da Fig. 6.1(a) e acima comentadas, surgem duas indagações:

- 1<sup>a</sup>) Qual é a causa da baixa fotoresposta e, consequentemente, baixa eficiência de conversão, apresentadas pelos eletrodos de policristais naturais (PN) de rutilo ( $\text{TiO}_2$ )?
- 2<sup>a</sup>) Que fator é responsável pelo baixo potencial de ruptura, apresentado pelos eletrodos MN e PN?

Considerando que eletrodos policristalinos de n- $\text{TiO}_2$ , preparados por diversos processos (5-9) apresentaram comportamento fotoeletroquímico semelhante ao do n- $\text{TiO}_2$  monocristalino (10), assumimos como hipótese, que a diferença de comportamento, apresentada pelo eletrodo PN (indagações 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup>), seja causada pelas impurezas nele contidas, principalmente pelas impurezas de Fe, que existem em maior porção no rutilo natural (ver item 5.2).

A fim de testar a validade de nossa hipótese, é conveniente comparar o desempenho dos eletrodos de  $\text{TiO}_2$  natural com o de eletrodos de monocristais sintéticos de  $\text{TiO}_2$ , dopados intencionalmente com a impureza Fe.

A Figura 6.1(b) ilustra as características I-V para duas amostras de  $\text{TiO}_2$  dopado com Fe com diferentes graus de dopagem. A amostra MS-Fe(B) tem maior concentração de impurezas do que a amostra MS-Fe(A). A identificação dessas amostras com as que constam nas TABELAS 5.2 e 5.3 é a seguinte: MS-Fe(A)  $\equiv \text{TiO}_2\text{:Fe(A)}$  e MS-Fe(B)  $\equiv \text{TiO}_2\text{:Fe(B)}$ . Suas superfícies foram preparadas de forma idêntica às das amostras MS, MN e PN. Essas curvas são também apresentadas, por conveniência, juntamente com as características I-V do catodo de Pt, estando este saturado de hidrogênio, e foram obtidas em condições potenciostáticas. A varredura de potencial usada foi de 5 mV/s no sentido de potenciais mais negativos e o eletrólito foi, também, NaOH 1M. Pode-se observar dessa figura, que:

- a) Em 0 V vs.ESC,  $J_0[\text{MS-Fe(B)}] \sim 0,5 J_0[\text{MS-Fe(A)}]$ , sendo que  $J_0[\text{MS-Fe(B)}]$  é da mesma ordem de grandeza que  $J_0(\text{PN})$ , se comparamos com a figura 6.1. Consequentemente, temos que  $J_0[\text{MS-Fe(B)}] \sim 0,08 J_0(\text{MS})$ ;
- b) A exemplo do que ocorre com os eletrodos de rutilo natural (MN e PN), a fotocorrente para as duas amostras de  $\text{TiO}_2$  dopado com Fe não atinge um patamar;
- c) No escuro ou sob iluminação, as curvas I-V apresentam um rápido acréscimo de corrente anódica, além de um certo potencial de ruptura,  $V_{\text{BR}}$ . Para ambos os eletrodos,  $V_{\text{BR}}$  está ao redor de 0,7 V vs.ESC.
- d) As curvas I-V do anodo ( $n\text{-TiO}_2$ ) e do catodo (Pt) interceptam-se num valor pequeno de fotocorrente anódica, porém, diferente de zero ( $J > 0$ );

e) Os potenciais de fotocorrente nula,  $V_o$ , são ligeiramente mais negativos do que o potencial  $V(H^+/H_2)$ .

Da observação a), conclui-se, que na região de potencial em que a célula pode ser operada, a fotocorrente diminui com o acréscimo do teor de impurezas de Fe, no monocristal de  $TiO_2$ . Este resultado suporta a nossa hipótese e responde à 1ª. indagação: o grande teor de impurezas de Fe, nos eletrodos PN, é responsável pela baixa fotoresposta e baixa eficiência de conversão por eles apresentadas. Em trabalhos independentes, Butler (11) e depois Gosh e Maruska (12) observaram para monocristais de  $TiO_2$  dopado com Fe, que um aumento no grau de dopagem provocava um decréscimo na fotocorrente. Este comportamento pode ser explicado, considerando-se que os íons de Fe agem como armadilhas para os transportadores de carga fotogerados, diminuindo, por conseguinte, a corrente observada no circuito externo.

Da observação c) vê-se que o potencial de ruptura,  $V_{BR}$ , para  $TiO_2$  dopado com Fe, tem um valor próximo àquele das amostras de  $TiO_2$  natural. Este resultado parece suportar a nossa hipótese de que o baixo potencial de ruptura dos eletrodos PN e MN é causado pela presença de impurezas. Nossa proposição é de que o fenômeno de ruptura seja ocasionado pela presença de níveis de impurezas de Fe na banda proibida do  $TiO_2$ , os quais facilitam o tunelamento de elétrons da solução para a banda de condução, através da camada de carga espacial.

Para monocristais sintéticos de  $\text{TiO}_2$  não dopado e altamente reduzido, o aparecimento do fenômeno de ruptura para potenciais acima de 3 V vs. ESC (13), tem sido atribuído ao tunelamento de elétrons através da estreita região de depleção, causada pelo alto grau de redução da amostra. Para o  $\text{TiO}_2$  policristalino altamente reduzido, o processo de tunelamento ocorreria via contornos de grãos (3), contendo átomos de impureza.

Poder-se-ia também pensar, que o baixo potencial de ruptura observado para os eletrodos de  $\text{TiO}_2$  natural e  $\text{TiO}_2$  dopado com Fe, estivessem associados a uma estreita camada de depleção desses eletrodos. Nossos resultados mostram, entretanto, que isto não é o que ocorre. Conforme se pode observar dos resultados apresentados na TABELA 6.1, cristais, cujo comprimento de Debye  $L_D$ , varia entre 0,05 a  $2\mu\text{m}$ , apresentam o fenômeno de brusco aumento de corrente anódica para um potencial de ruptura  $V_{BR}$ , no intervalo entre 0,5 e 0,7 vs. ESC. Um intervalo de variação tão pequeno para  $V_{BR}$ , quando se trata de eletrodos com um grande intervalo em  $L_D$ , indica que o fenômeno de ruptura pode ter a mesma origem em todas as amostras, e depende muito pouco de  $L_D$ . Convém observar, ainda, que a amostra MS, mesmo com  $L_D = 0,34\mu\text{m}$  não apresentou o fenômeno de ruptura, quando submetido a potenciais até 10 V vs. ESC. No entanto, as amostras MS-Fe(A) e MS-Fe(B), com camadas de depleção relativamente largas ( $L_D$  igual a 0,92 e  $2,0\mu\text{m}$  respectivamente) apresentaram o fenômeno de ruptura. Estas observações suportam a nossa hipótese e reforçam a proposição de que são as impurezas de Fe que de-



semprenham o papel mais importante no fenômeno de ruptura observado. Os precipitados de ferro, que se formam nos defeitos da rede (14,15) seriam, provavelmente, as vias por onde ocorreria o tunelamento de elétrons. Em nossas amostras de  $\text{TiO}_2$  dopado com Fe, observou-se visualmente, precipitados na cor castanho-avermelhado, atribuídos à presença de Fe. Nas amostras policristalinas de rutilo natural (PN),  $L_0$  é mais estreito e a formação de precipitados pode ser mais acentuada, devido aos contornos de grãos. Isto explicaria, então, o valor mais baixo do potencial de ruptura observado para tais eletrodos.

Adicionalmente, pode-se verificar da observação d), que a dopagem do monocristal sintético de  $\text{TiO}_2$  com a impureza Fe, aumenta ligeiramente, o entortamento das bandas  $E_{EB}$  do semiconductor. Esse acréscimo em  $E_{EB}$  faz com que, em curto-circuito, a fotocorrente mantida pelo eletrodo iluminado, seja superior àquela mantida por eletrodos de monocristais de  $\text{TiO}_2$  não dopado, nas mesmas condições de operação.

### 6.3- Eficiência Quântica

Uma forma conveniente de se apresentar os resultados experimentais das medidas de fotoresposta espectral ( $I_f - \lambda$ ) é através da eficiência quântica  $\eta$ , em função do comprimento de onda  $\lambda$ . O valor de  $\eta$ , definido como o número de elétrons  $N_e$  que

flui no circuito externo, dividido pelo número de fótons incidentes,  $N_f$ , foi calculado a partir da Eq. 4.28. 4.47

A Figura 6.6 mostra os valores de  $\eta$  vs.  $\lambda$  para os diferentes eletrodos de  $\text{TiO}_2$  usados neste trabalho. Eles foram calculados das fotorespostas espectrais respectivas, fazendo-se a correção com respeito à distribuição espectral da fonte luminosa e com respeito à reflexão da luz na janela de quartzo da célula. Porém, eles não foram corrigidos com respeito à reflexão na superfície do eletrodo nem às pequenas variações de intensidade luminosa absoluta de um dia para outro. Todos os eletrodos foram mantidos num potencial de 0 V vs. ESC. O eletrólito usado foi NaOH 1M (pH ~ 13,5) e a varredura foi no sentido de comprimentos de onda mais longos.

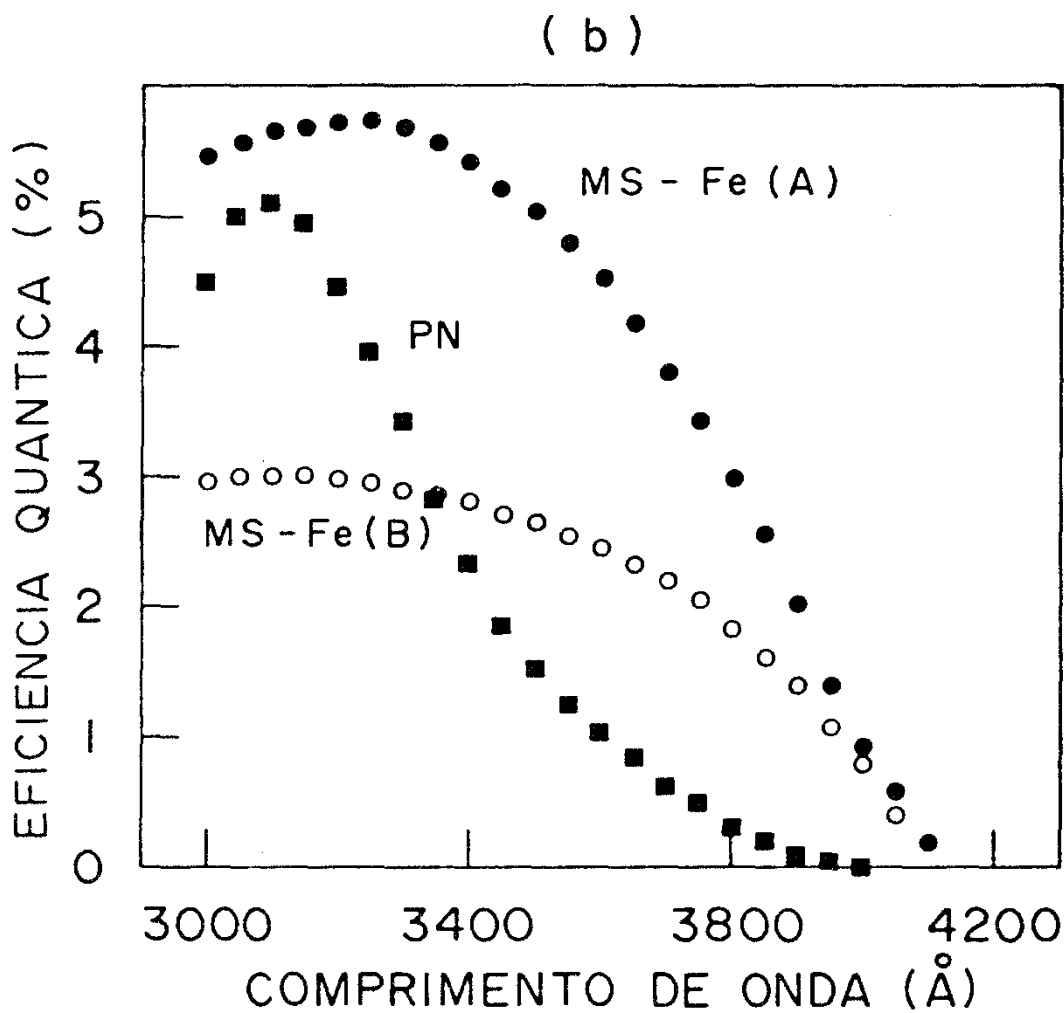
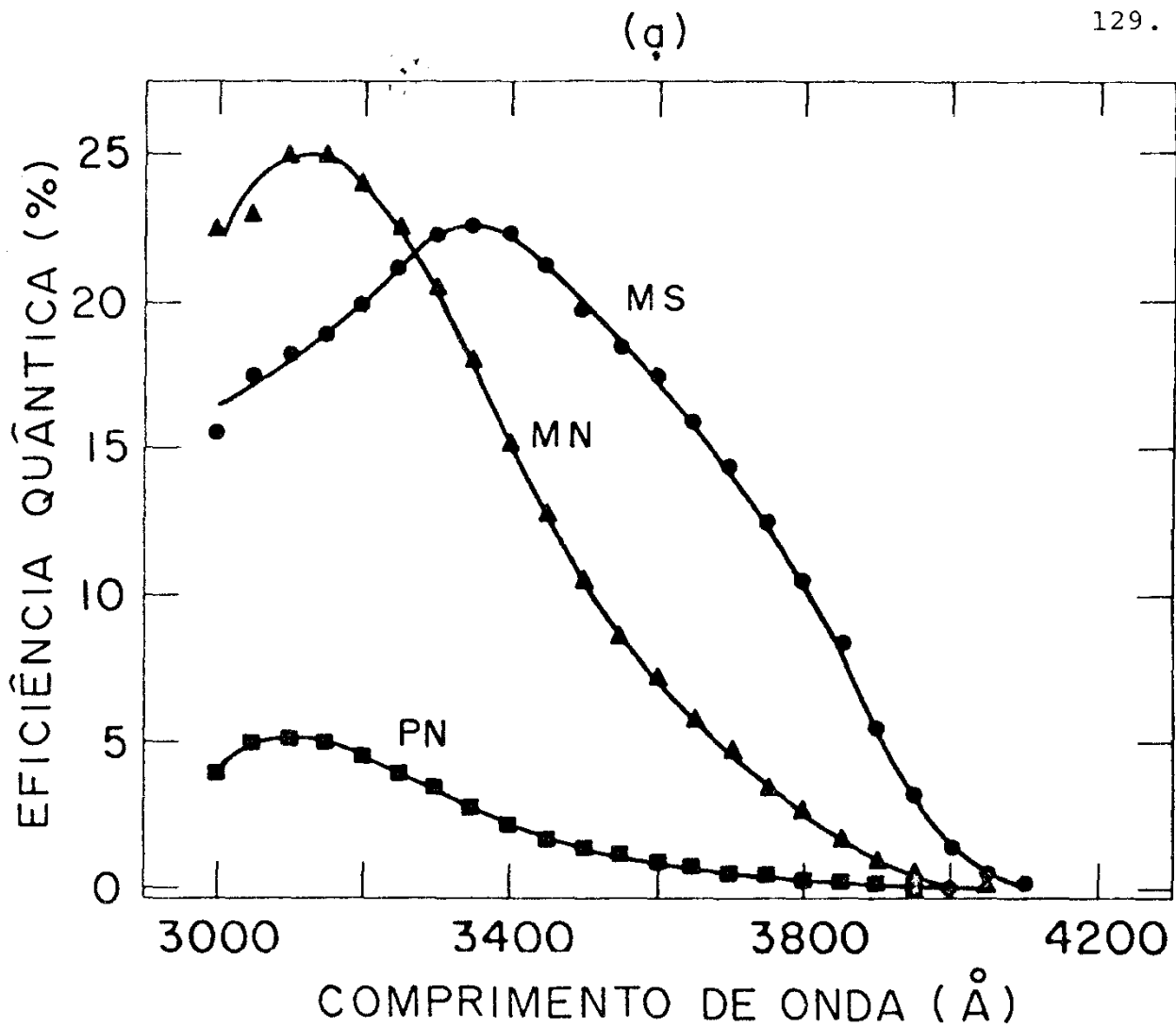
Na Fig. 6.6(a) as eficiências quânticas dos eletrodos de rutilo natural, PN e MN são comparados entre si e, ao mesmo tempo, com a eficiência quântica do eletrodo MS. Pode-se observar que a curva  $\eta$  vs.  $\lambda$  para o eletrodo PN tem a mesma forma que a curva  $\eta$  vs.  $\lambda$  para o eletrodo MN, embora com valores diferentes de  $\eta$  no intervalo entre 3.000 a 4.000 Å. Os máximos valores de  $\eta$  são: 5% em 3.100 Å (4 eV), para o eletrodo PN e 25% também em 3.100 Å (4 eV) para o eletrodo MN. O valor máximo de  $\eta$  para o eletrodo MN é comparável com aquele do eletrodo MS que alcança ~23% em 3.350 Å (3,7 eV). As posições dos picos de eficiência quântica da Fig. 6.6(a) correspondem aos dois maiores picos de absorção do  $\text{TiO}_2$ , que ocorrem do lado de baixa energia do espectro, em torno de 3,5 e 4 eV (3.500 e 3.100 Å), respectivamente<sup>(16)</sup>. Das curvas da Fig. 6.6(a) pode-se observar, ainda, que as eficiências quânticas globais,  $\eta_G$ , (dada nela integral de  $\eta$  em todo intervalo  $\lambda$ ) comparam-se como segue:

$$\eta_G(\text{PN}) \sim 20\% \eta_G(\text{MN}) \text{ e } \eta_G(\text{MN}) \sim 75\% \eta_G(\text{MS}).$$

A razão entre as eficiências quânticas globais dos eletrodos MN e MS são comparáveis com a razão entre as eficiências de conversão, determinadas para esses eletrodos (veja TABELA 6.1). A baixa eficiência quântica do eletrodo MS ( $\eta_{\max} = 23\%$ ) e, conseqüentemente, sua baixa eficiência de conversão ( $\eta_C = 3,5\%$  conforme TABELA 6.1) pode estar associada ao estado da superfície da amostra, como foi observado por Wilson e colaboradores (17) para eletrodos de  $\text{TiO}_2$  monocristalino, sintético com a mesma condição de superfície que aquela usada em nossas amostras. A idêntica condição de superfície usada nos eletrodos de  $\text{TiO}_2$  natural, certamente terá influído, de forma relativa, nas eficiências quânticas desses eletrodos. Para  $\lambda = 4100\text{\AA}$ ,  $\eta$  cai a zero, tanto para os eletrodos MN e PN como para o eletrodo MS. Isto mostra que o eletrodo PN tem uma estrutura de banda bem definida, da mesma forma que os eletrodos MN e MS.

Na Fig. 6.6(b) faz-se uma comparação entre as curvas  $\eta$  vs.  $\lambda$  do eletrodo PN com aquelas dos eletrodos MS-Fe(A) e MS-Fe(B). Estas últimas, por sua vez, são comparadas entre si. As curvas  $\eta$  vs.  $\lambda$  dos eletrodos MS-Fe(A) e MS-Fe(B) têm a mesma forma, embora com valores diferentes de  $\eta$  no intervalo entre 3.000 e 4.000<sup>0</sup>  $\text{\AA}$ . A eficiência quântica do eletrodo MS-Fe(B), que possui uma maior quantidade de impurezas de Ferro, é menor, em toda extensão de  $\lambda$ , do que a eficiência quântica do eletrodo MS-Fe(A). Este resultado mostra que a presença de impurezas de Fe em eletrodos de monocristais sintéticos de  $\text{TiO}_2$  causa um decréscimo na eficiência quântica desses eletrodos. Pode-se observar ainda dessa Figura que o valor máximo de  $\eta$  para o eletrodo PN (5%) é maior que aquele para o eletrodo MS-Fe(B) (3%) e um pouco menor que aquele para o eletrodo MS-Fe(A) (6%). As eficiências quânticas globais,  $\eta_C$ , comparam-se como segue:

- Fig. 6.6- Eficiência quântica em % em função de  $\lambda$  ( $\text{\AA}$ ) :
- a)  $\text{n-TiO}_2$  natural, MN e PN e sintético , MS
  - b) monocristais sintéticos de  $\text{n-TiO}_2$  dopado com Fe: MS-Fe(A) e MS-Fe(B); e policristal natural de  $\text{n-TiO}_2$ , PN.



$$\eta_G \text{ (PN)} \sim 80\% \eta_G \text{ [MS-Fe(B)]}$$

$$\eta_G \text{ (PN)} \sim 40\% \eta_G \text{ [MS-Fe(A)]}$$

$$\eta_G \text{ [MS-Fe (B)]} \sim 50\% \eta_G \text{ [MS-Fe(A)]}$$

A grande diferença entre  $\eta_G \text{ (PN)}$  e  $\eta_G \text{ [MS-Fe(A)]}$ , mesmo tendo-se  $\eta_{\max} \text{ (PN)} \sim \eta_{\max} \text{ [MS-Fe(A)]}$ , pode ser atribuída à diferença entre os graus de redução ( $N_D$  diferentes) dessas amostras. Conforme é mostrado na TABELA 6.2, o número de doadores,  $N_D$ , para a amostra PN é três ordens de grandeza maior do que  $N_D$  para a amostra MS-Fe(A). Isto resulta, para a amostra PN, uma região de carga espacial mais estreita e, portanto, menos efetiva na coleção daqueles portadores que são gerados por fótons de mais baixa energia (maior comprimento onda). Da mesma forma se pode explicar os resultados observados na Fig. 6.7(a), já discutidos, onde

$$\eta_G \text{ (MN)} \sim 75\% \eta_G \text{ (MS)}, \text{ embora se verifique que } \eta_{\max} \text{ (MN)} \sim \eta_{\max} \text{ (MS)}.$$

Do gráfico  $(\eta h\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$ , mostrado na Fig. 6.7(a),

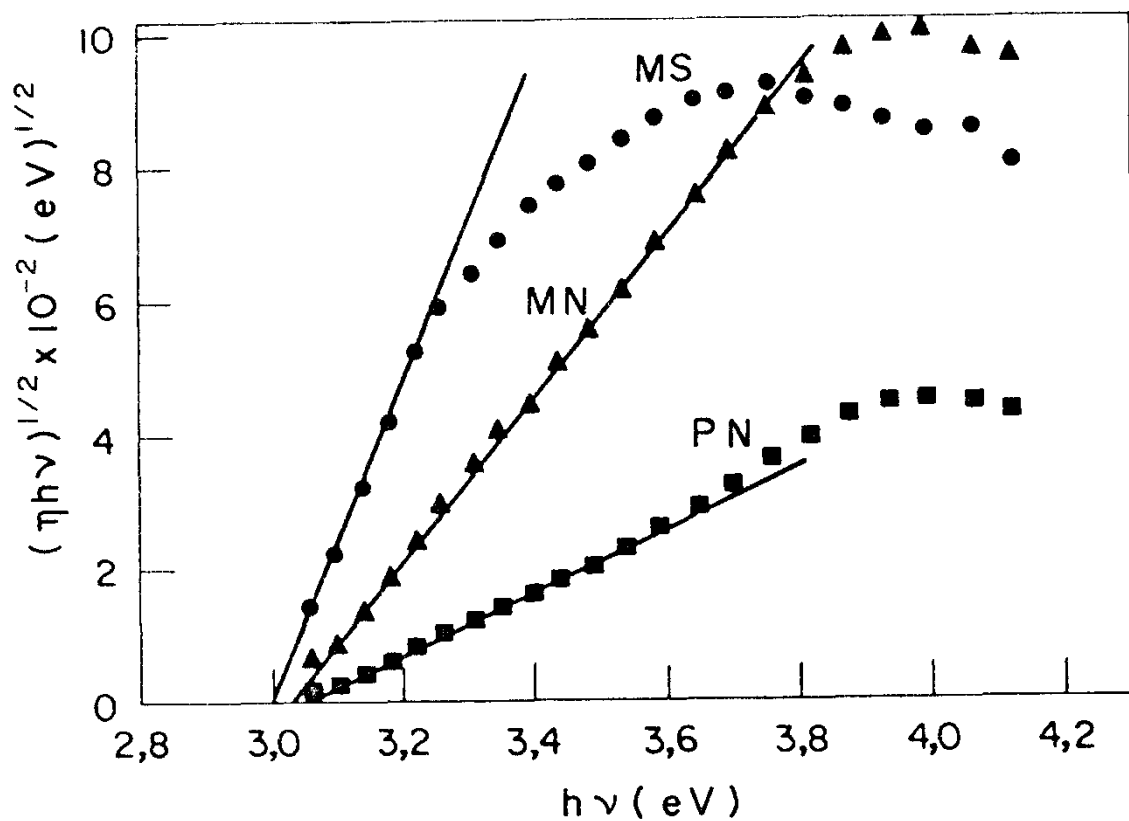
determinou-se que a energia da banda proibida do rutilo natural policristalino (amostra PN) é  $E_G \sim 3,1$  e V. Este valor é típico para o  $\text{TiO}_2$ . Os gráficos naquela figura foram baseados na Eq. 4.28, para um valor de  $n=4$ , ou seja, uma transição indireta. O valor de  $n$ , que revela a natureza da transição ótica fundamental, foi calculado da inclinação da linha reta no gráfico  $\ln(\eta h\nu)$  vs.  $(h\nu - E_G)$ , mostrado na Fig. 6.8. Dos gráficos específicos da Fig. 6.7(a), determinou-se um valor de  $E_G \sim 3,0$  e V para o rutilo natural monocristalino (amostra MN) e para o rutilo sintético monocristalino (amostra MS). Para ambas as amostras MS-Fe(A) e MS-Fe(B) de  $\text{TiO}_2$  dopado com Fe, o valor de  $E_G$ , deduzida das curvas da Fig. 6.7(b), foi  $\sim 2,9$  e V. Este resultado mostra que a presença de impurezas de Fe no monocristal sintético de  $\text{TiO}_2$ , mesmo em concentrações que excedem o limite de saturação (presença de precipitados), não

Fig. 6.7- Variação da eficiência quântica com a energia do fóton para a determinação da energia da banda proibida do semiconductor, de acordo com a Eq. 4.28:

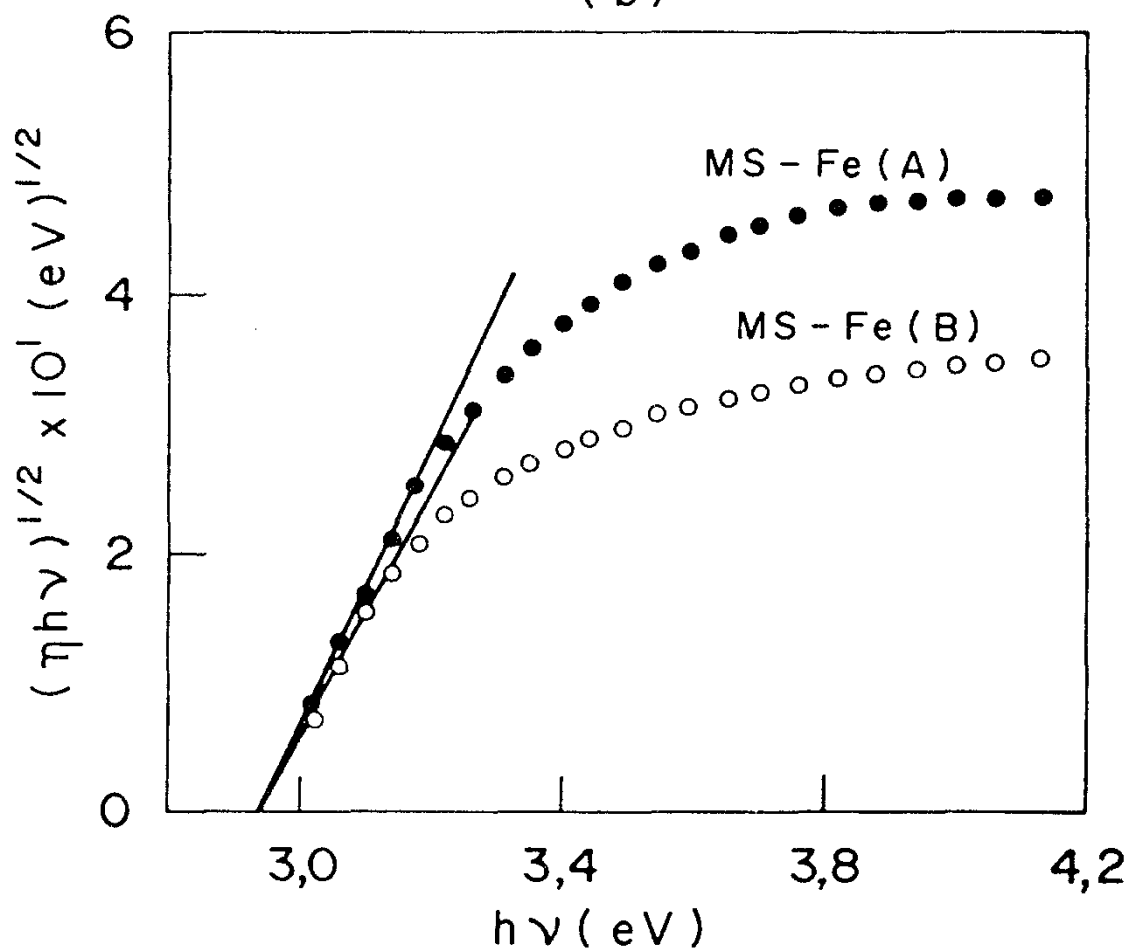
- a) Rutilo ( $n\text{-TiO}_2$ ) natural, MN e PN e rutilo ( $n\text{-TiO}_2$ ) sintético, MS;
- b) Rutilo ( $n\text{-TiO}_2$ ) dopado com Fe:MS-Fe(A) e MS-Fe(B), para duas concentrações distintas da impureza.

A energia das bandas proibidas correspondentes são:  $\sim 3,1$  eV para o PN;  $\sim 3,0$  eV para o MN e MS; e  $\sim 2,9$  eV para o MS-Fe(A) e MS-Fe(B).

(a)



(b)





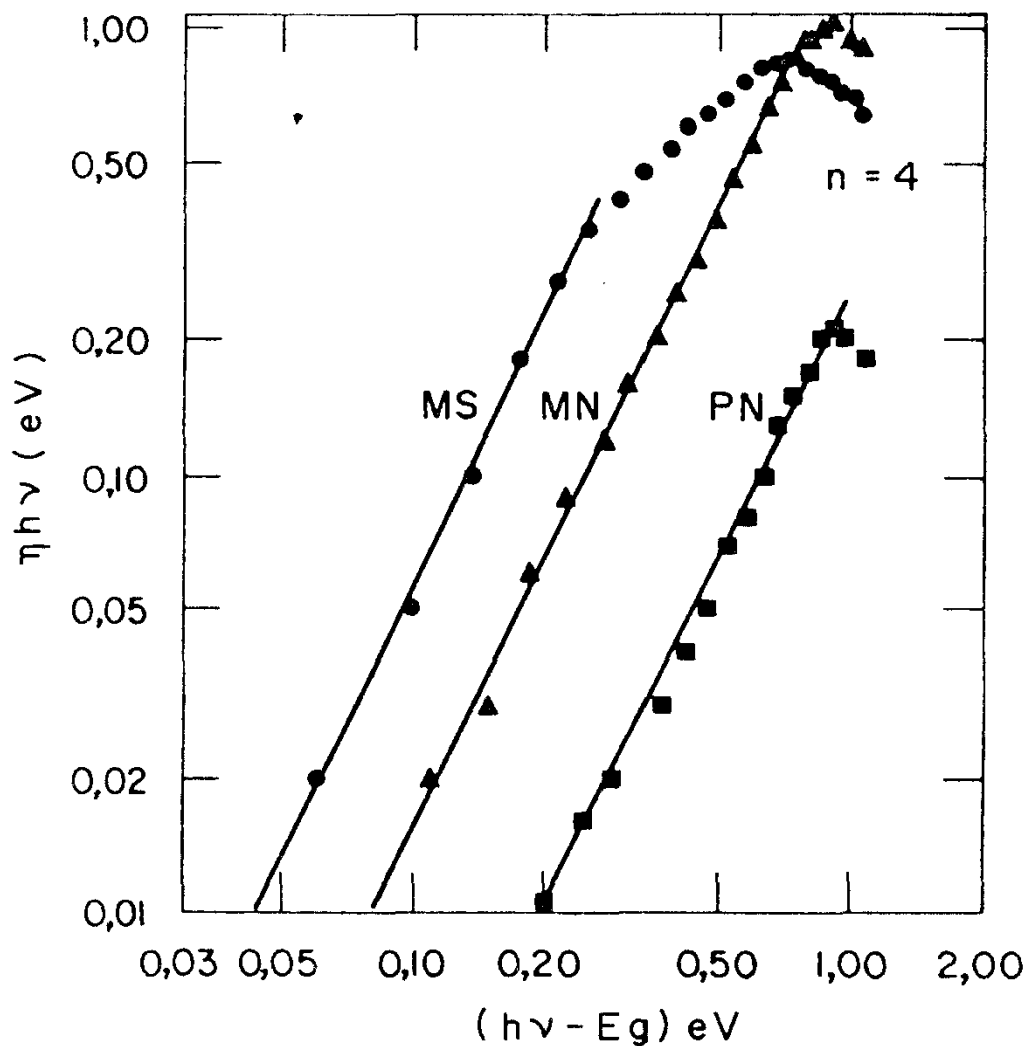


Fig. 6.8- O comportamento do  $\ln \eta h\nu - E_g$  para os eletrodos de rutilo ( $n\text{-TiO}_2$ ) natural, PN e MN e para o eletrodo de rutilo ( $n\text{-TiO}_2$ ) sintético, MS, como descrito pela Eq. 4.28. As linhas sólidas apresentam uma inclinação tal, que indica uma transição indireta para o  $\text{TiO}_2$  natural mono e policristalino e para o  $\text{TiO}_2$  sintético.

ocasiona um deslocamento significativo no limiar de absorção, em direção ao vermelho. A linearidade das curvas das Figs. 6.7 e 6.8, próximo ao limiar de absorção, mostra a validade de aplicação do modelo Schottky para descrever os fenômenos de transporte na junção  $n\text{-TiO}_2$  / eletrolito.

Finalmente, convém atentar para o fato de que os resultados das medidas de eficiência quântica concordam com os resultados mencionados para as características I - V desses eletrodos, onde foi visto que a presença de impurezas de Ferro reduz a fotocorrente. Além disso, eles mostram que a sensibilização dos eletrodos de  $\text{TiO}_2$  com impurezas de íons Fe, é uma maneira ineficiente de aumentar a conversão da energia solar. Pode-se concluir, também das discussões apresentadas, que seria possível obter maior eficiência quântica global,  $\eta_Q$ , para eletrodos de rutilo policristalino, comparável, inclusive, com aquela do rutilo sintético. Para tal seria necessário que fossem usados como matéria prima, minérios de rutilo com menor teor de impurezas de Fe (como o da amostra de rutilo natural monocristalino, MN) do que o apresentado nas amostras utilizadas neste trabalho (rutilo de Quixeramobim - CF). O material também teria que ser submetido a um tratamento de redução mais brando.

#### 6.4- Medidas de Capacitância

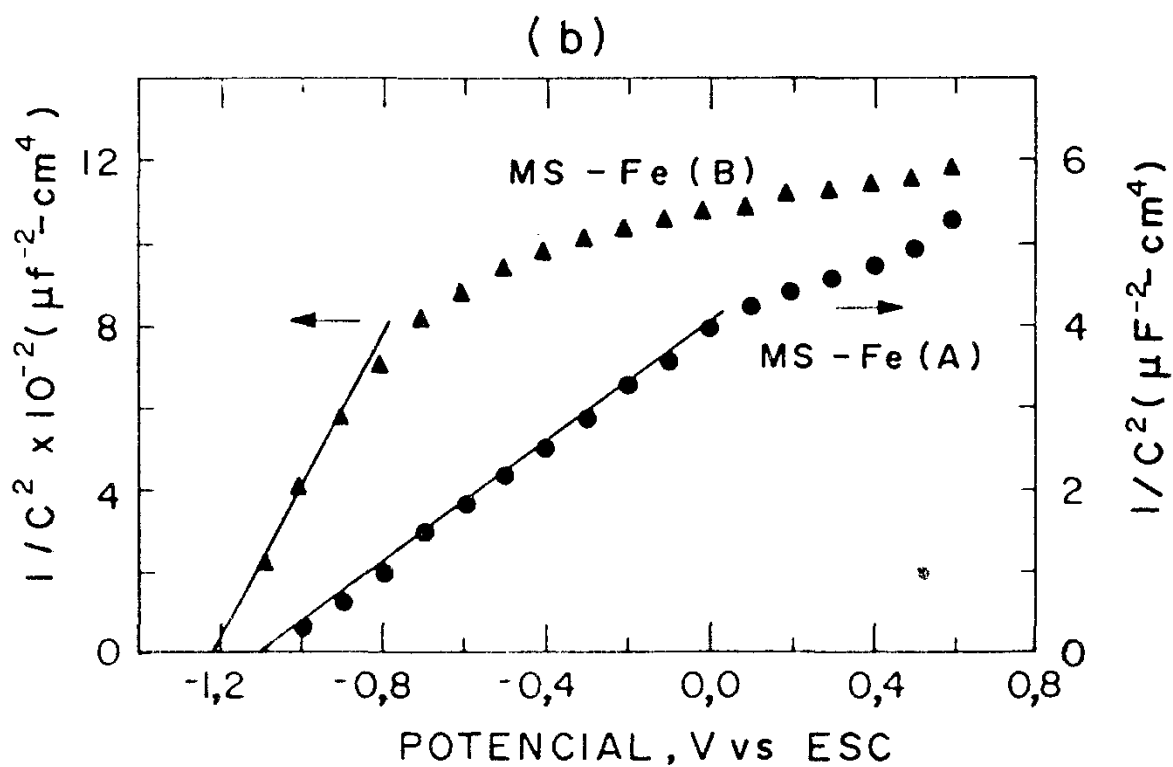
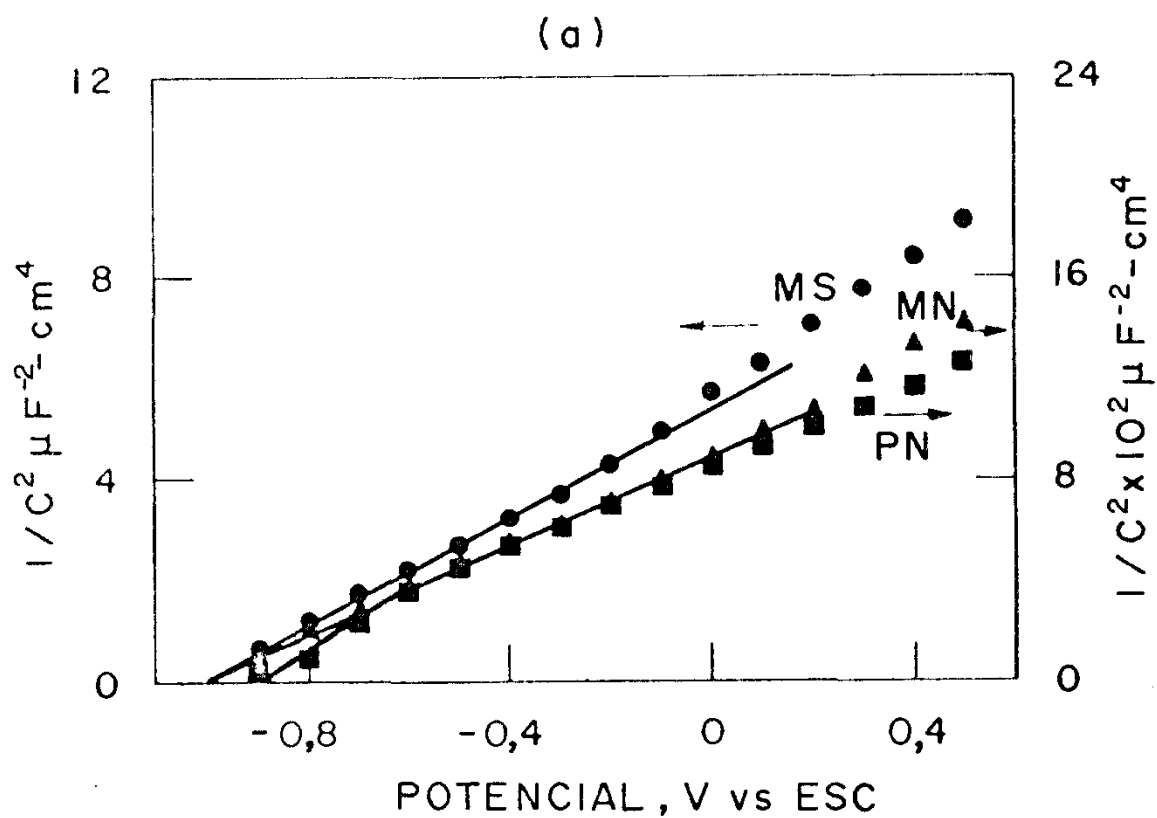
A capacitância diferencial,  $C$ , da interface  $n\text{-TiO}_2$  / NaOH 1N, para as diversas amostras, foi medida em função do potencial,  $V$ , do eletrodo. Como vimos na seção 4.2a, a capacitância pode ser descrita pela relação de Mott-Schottky (Eq. 4.19) se a medida de capacitância dominante resulta da camada de carga espacial, desde que sejam desprezíveis as capacitâncias introduzidas pelo estado de superfície, espécies adsorvidas e dupla camada.

A Figura 6.9(a) mostra os gráficos Mott-Schottky ( $1/C^2 \times V$ ) para o rutilo natural (amostra PN e MN) e para o rutilo sintético (amostra MS). Os gráficos Mott-Schottky para o rutilo sintético, doado com Fe, (amostras MS-Fe(A) e MS-Fe(B)) são mostrados, para efeito de comparação, na Fig. 6.9(b). As medidas de capacitância foram obtidas com o eletrodo no escuro pela técnica conhecida por PSD, descrita no Cap.5, item 5.4. Para este propósito uma tensão alternada de pequena amplitude ( $\sim 3\text{mV}$ ) com frequência de 100 - 5 000 Hz foi sobreposta a uma tensão contínua aplicada, externamente, ao eletrodo semiconductor. As curvas das Figs. 6.9(a) e 6.9(b) são para uma frequência de 1kHz. Para outros valores de frequência, os gráficos  $1/C^2$  vs.  $V$  mostraram a mesma forma, mas não foram coincidentes; os gráficos correspondentes a frequências maiores, ficaram localizados acima dos gráficos tirados em frequências menores. Entre 100 e 1 000 Hz as interseções de  $1/C^2 \times V$  convergiram, aproximadamente, para um ponto comum. Acima de 1 kHz a interseção com o eixo  $V$  foi marcadamente dependente da frequência, tanto para o rutilo natural (amostras PN e MN), quanto para o rutilo sintético (amostras MS, MS-Fe(A) e MS-Fe(B)). A Fig. 6.10 ilustra essa dependência com a frequência, para o rutilo natural policristalino (amostra PN). A dependência das medidas de capacitância com a frequência, para o  $\text{TiO}_2$  monocristalino, sintético, fora previamente discutida (18-20).

Na TABELA 6.2 são apresentados os valores do potencial de banda plana  $V_{BP}$ , do potencial de fotocorrente na  $V_O$ , determinado das medidas de fotocorrente, da densidade de doadores,  $N_D$ , e do comprimento de Debye,  $L_O$ , para cada amostra. Os valores de  $V_{BP}$  foram obtidos a partir do potencial de interseção de  $1/C^2$  vs.  $V$ , com o eixo  $V$ , de acordo com a Eq. (4.21). Os valo

Fig. 6.9- Gráficos  $1/C^2 - V$  em 1k HZ para:

- a) eletrodos de rutilo ( $n\text{-TiO}_2$ ) natural, PN e MN e sintético, MS
- b) eletrodos de rutilo ( $n\text{-TiO}_2$ ) sintético , dopado com Fe: MS-Fe(A) e MS-Fe(B).



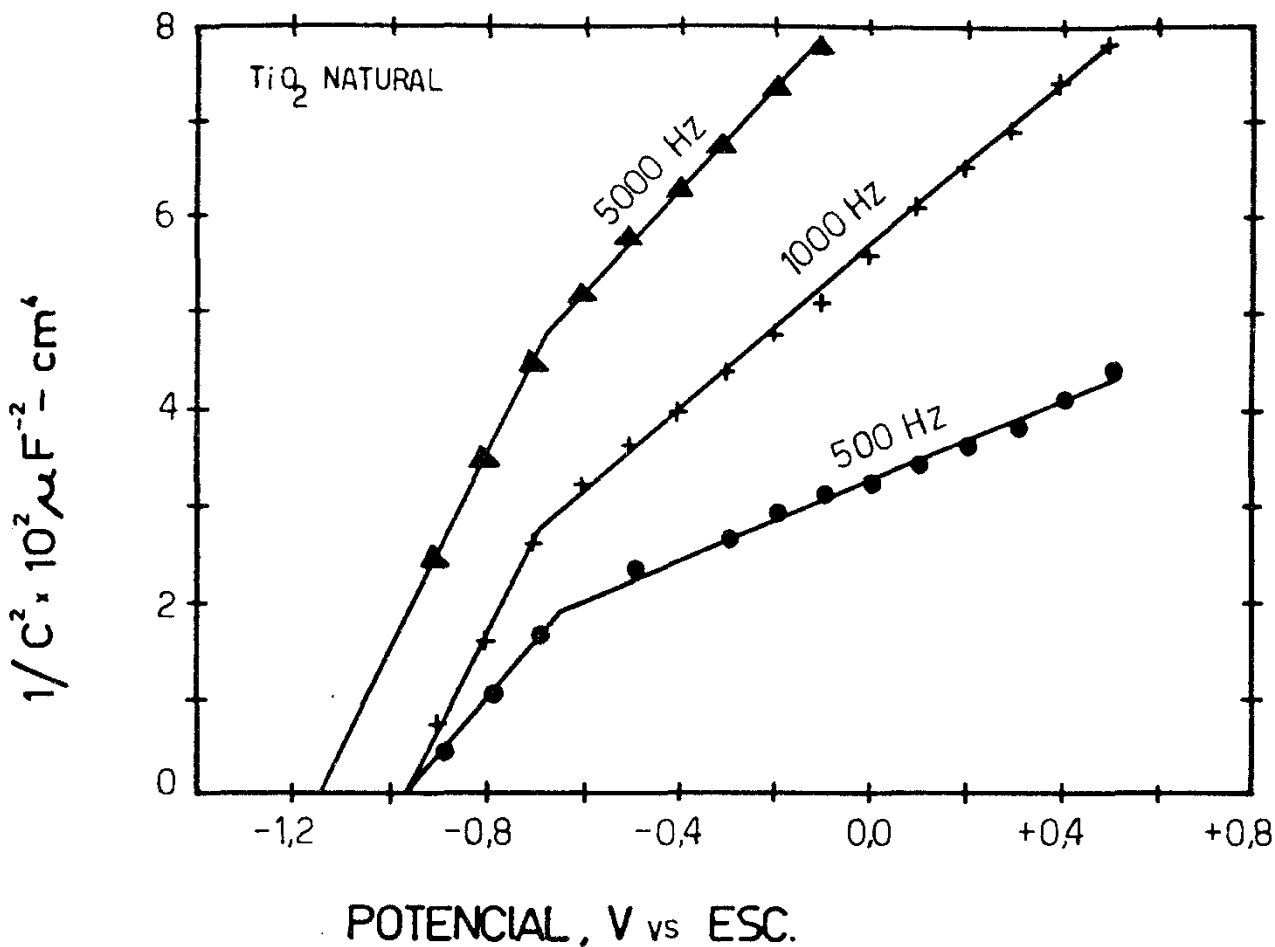


Fig. 6.10- Gráficos  $1/C^2 - V$  para o rutilo natural policristalino ( $PN-TiO_2$ ) em três frequências distintas: 500, 1000 e 5000 Hz.

res de  $N_D$  foram calculados da inclinação dos segmentos lineares dessas curvas, com o auxílio da Eq. (4.20). Para os cálculos correspondentes, foi usado o valor de  $\epsilon=173$  para o  $\text{TiO}_2$  monocristalino (21) e um valor médio de  $\epsilon=120$  para o  $\text{TiO}_2$  policristalino (22). Os valores de  $V_{BP}$  e  $N_D$  são apenas aproximados, em vista da dependência da capacitância com a frequência.

Da Fig. 6.9(a) observa-se que para as amostras MN e MS só é obtido um comportamento linear de  $1/C^2$  vs.  $V$ , em potenciais negativos relativo ao ESC. Acima de 0 V vs. ESC, os gráficos são encurvados para cima. O gráfico  $1/C^2$  vs.  $V$  para a amostra PN (veja curva ampliada na Fig.10) apresenta uma característica bastante diferente: ele é formado por dois segmentos lineares. O primeiro segmento linear, com maior inclinação, está entre -0,9V e -0,6V. O segmento linear, com menor inclinação, está entre ... -0,6 V e 0,5V. Da Fig. 6.9 (b) observa-se que o gráfico  $1/C^2$  vs.  $V$  para a amostra MS-Fe(A), (menos dopada) apresenta um comportamento semelhante ao das amostras MN e MS da Fig. 6.9(a). O gráfico  $1/C^2$  vs.  $V$  para a amostra MS-Fe(B) assemelha-se ao gráfico  $1/C^2$  vs.  $V$  da amostra PN da Fig. 6.9(b): ele é curvo, podendo ser aproximado por dois segmentos lineares. O primeiro segmento linear, tem uma maior inclinação e está entre -1,2 e -0,9 V, e o segundo tem menor inclinação e ocorre para potenciais acima de -0,9V.

A não linearidade nos gráficos  $1/C^2$  vs.  $V$  do  $\text{TiO}_2$  foi reportado e discutido previamente por vários autores (17,20, 21, 23). Ela pode surgir em decorrência de vários fatores: distribuição não uniforme de doadores rasos; rugosidade da superfície da amostra; existência de impurezas com níveis doadores profundos. Todas as amostras examinadas neste trabalho, tiveram sua superfície polida mecanicamente sem qualquer ataque químico

TABELA 6.2

Parâmetros característicos dos diversos eletrodos:  $V_O$ , potencial de fotocorrente nula;  $V_{BP}$ , potencial de banda plana;  $V_C$ , potencial crítico para ionização de doadores profundos;  $N_D$ , densidade de doadores;  $N_1$  e  $N_2$ , densidade de doadores rasos e profundos;  $L_O$ , espessura da região de carga espacial (comprimento de Debye). Eletrólito: NaOH 1M.

Eletrodos de $n = \text{TiO}_2$	$V_O$ (V vs. ESC)	$V_{BP}$ (V vs. ESC)	$V_C$ (V vs. ESC)	$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_1$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_2$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_1+N_2$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$L_{ON_D}$ (Å)	$L_{O(N_1+N_2)}$ (Å)
PN	- 0.92	- 0.88	- -0.6	-	$9.2 \times 10^{18}$	$5.8 \times 10^{18}$	$1.5 \times 10^{19}$	-	$0.05 \times 10^4$
MS-Fe(B)	- 1.09	- 1.19	- -0.9	-	$4.4 \times 10^{14}$	$4.3 \times 10^{15}$	$4.7 \times 10^{15}$	-	$2.0 \times 10^4$
MS-Fe(A)	- 1.03	- 1.07	-	$2.2 \times 10^{16}$	-	-	-	$0.92 \times 10^4$	-
MS	- 1.00	- 0.98	-	$1.7 \times 10^{17}$	-	-	-	$0.34 \times 10^4$	-
MN	- 0.96	- 0.98	-	$9.4 \times 10^{18}$	-	-	-	$0.05 \times 10^4$	-



posterior. O controle de homogeneidade na redução dessas amostras foi apenas visual. Isto, então, pode ser uma das causas da não linearidade dos gráficos.

A presença de grande teor de impurezas de Fe na amostra PN e a semelhança do gráfico Mott-Schottky dessa amostra com aquele da amostra MS-Fe(B), sugere que a não linearidade das curvas  $1/C^2$  vs.  $V$  dessas amostras, pode ser atribuída à existência de níveis doadores profundos (24), localizados na banda proibida do semiconductor; o aumento do encurvamento das bandas do semiconductor pela aplicação de uma polarização inversa, pode mudar a ocupação desses níveis dentro da região de carga espacial. As duas inclinações dos gráficos das amostras PN e MS-Fe(B) sugerem que é possível deduzir dois coeficientes angulares da relação do Mott-Schottky, representando a existência de duas espécies de níveis doadores: os doadores rasos, ionizados, com densidade  $N_1$  e os doadores profundos com densidade  $N_2$ . Desta forma, os coeficientes angulares podem ser escritos como

$$m_1 = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_1} \quad \text{para } V < V_C \quad (6.2)$$

$$m_2 = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q (N_1 + N_2)} \quad \text{para } V > V_C, \quad (6.3)$$

onde  $V_C$  é o potencial crítico para ionização dos doadores profundos na região de carga espacial, e é dado pelo potencial de interseção dos dois segmentos lineares. Os valores de  $V_C$  para as amostras PN e MS-Fe(B) são dados na TABELA 6.2.

A partir de considerações sobre a função de distribuição de Fermi-Dirac, que governa o número de doadores ionizados, é possível mostrar (25) que a relação

$$q (V_C - V_{BP}) \approx E_F - E_{D_2} \quad (6.4)$$

é válida com a aproximação de 50mV. Na relação (6.4),  $E_F$  é o nível de Fermi e  $E_{D_2}$  é o nível do doador profundo.

Substituindo em (6.4) os valores de  $V_C$  e  $V_{BP}$  para o rutilo natural policristalino (amostra PN), apresentados na TABELA 6.2, encontra-se que  $E_F - E_{D_2} \sim 0,3$  e V ou seja, o nível doador profundo está localizado na banda proibida do semicondutor, numa posição  $\sim 0,3$  e V abaixo do nível de Fermi. A posição do nível de Fermi, relativa ao fundo da banda de condução, pode ser calculada pela Eq. (3.23), desde que sejam conhecidas a densidade de doadores,  $N_D$ , (no caso atual  $N_D \approx N_1$ ) e a densidade de estados na banda de condução,  $N_C$ . Teremos então

$$E_C - E_F = k T \ln \frac{N_C}{N_1} \quad (6.5)$$

O valor de  $N_C$  para o  $TiO_2$ , fora proposto na literatura (26,27) como sendo da ordem de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Da TABELA 6.1,  $N_1 = 9,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Substituindo esses valores de  $N_C$  e  $N_1$  em (6.5) encontra-se que o nível de Fermi está aproximadamente 0,1 eV abaixo da banda de condução. Por conseguinte, a posição do nível doador profundo, no rutilo ( $TiO_2$ ) natural policristalino, está da ordem de 0,4 e V abaixo do fundo da banda de condução.

A substituição em (6.4) dos valores de  $V_C$  e  $V_{BP}$  para o rutilo dopado com Fe (amostra MS-Fe(B) mostra que o doador profundo também está localizado em torno de 0,3 e V abaixo do nível de Fermi. A substituição de  $N_1 = 4,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  (dado na TABELA 6.1) na relação (6.5) para um  $N_C \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , mostra que o nível de Fermi da amostra MS-Fe(B) está 0,3 eV abaixo da banda de condução. Neste caso, o nível doador profundo para o rutilo dopado com Fe está da ordem de 0,6 e V abaixo do fundo da banda de condução.

A partir de estudos de EPR em monocristais de  $TiO_2$

dopado com Fe, Anderson (14) mostrou que uma forte redução feita a vácuo, causa, provavelmente, uma transformação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , implantados no cristal, em íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  ocupariam, preferencialmente, os níveis  $\text{Fe}^{2+}$ , próximos à banda de condução, que se encontravam vazios antes do processo de redução. A partir de um esquema de níveis de energia dos íons de metais de transição no  $\text{TiO}_2$ , proposto por Mizushima (28), foi possível calcular que os níveis  $\text{Fe}^{2+}$  estão localizados, aproximadamente, a 0,5 eV abaixo da banda de condução. Diante da evidência indireta apresentada, e supondo-se que a redução do  $\text{TiO}_2$  numa atmosfera de hidrogênio cause a mesma transformação entre os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , como ocorre para uma redução a vácuo, formulamos a proposição de que o nível doador profundo das amostras PN e MS-Fe(B) é o nível  $\text{Fe}^{2+}$ . É interessante salientar que um resultado semelhante foi obtido por Kennedy e Frese (25) para os gráficos Mott-Schottky do  $\alpha - \text{FeO}_3$  polycristalino, no qual o nível doador profundo foi também designado como sendo  $\text{Fe}^{2+}$ .

## 7- PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DE ELETRODOS DE RUTILO ( $\text{TiO}_2$ ) e $\text{SrTiO}_3$ SINTÉTICOS

### 7.1- Introdução

Neste capítulo é feito um estudo do desempenho de eletrodos semicondutores de monocristais sintéticos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SrTiO}_3$  numa célula fotoeletroquímica, a partir de resultados de medidas de corrente-potencial, capacitância-potencial e eficiência quântica.

Um comportamento anômalo detetado na região catódica das características I-V desses eletrodos no escuro, e sua consequente modificação pela iluminação dos eletrodos com luz de energia menor que  $E_G$ , são ambos interpretados como devido à redução do oxigênio dissolvido no eletrólito. Medidas de capacitância efetuadas nesses eletrodos e interpretadas à partir de gráficos Mott-Schottky, revelam que o envelhecimento do n- $\text{TiO}_2$  numa solução concentrada de KOH, provoca o aparecimento de estados de superfície, que servem de intermediários na redução do oxigênio, dando origem ao comportamento anômalo. Os resultados de eficiência quântica de eletrodos com diferentes graus de redução, diferentes tratamentos de superfície e diferentes orientações cristalográficas, são interpretados à luz da teoria de Gartner, discutida no Cap.4.

### 7.2- Comportamento Anômalo nas características I-V

As características I-V de eletrodos de monocristais, sintéticos de n- $\text{TiO}_2$  e n- $\text{SrTiO}_3$  quando imersos numa solução

eletrolítica de KOH 1M, apresentam um comportamento anômalo. Tal comportamento foi detetado e estudado por Morizaki e colaboradores (1), para o  $\text{TiO}_2$ , por Mavroides (2), para o  $\text{SrTiO}_3$ , e pelo mesmo grupo (3), para o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{SrTiO}_3$ .

#### A- Resultados Experimentais

Na Fig. 7.1 são mostrados as características de densidade de corrente contra potencial (J - V) do eletrodo semicondutor, para uma amostra típica de  $\text{TiO}_2$ . A amostra teve sua superfície ópticamente polida com pasta de diamante até  $0,25\mu\text{m}$ . As curvas foram tiradas potenciostaticamente sob uma varredura no sentido de tensões mais negativas numa velocidade  $-5\text{mV/s}$ , com a amostra em três condições distintas de iluminação: i) no escuro; ii) sob irradiação visível ( $\lambda \geq 4700 \text{ \AA}$ ;  $I_0 = 50\text{mW/cm}^2$ ), iii) sob irradiação UV ( $\lambda = 3.250 \text{ \AA}$ ;  $I_0 = 500\mu\text{W/cm}^2$ ). O eletrólito usado foi KOH 1M e ambos os compartimentos, do eletrodo de trabalho (semicondutor) e do contra-eletrodo (Pt), estavam em equilíbrio com o ar. No escuro, a corrente foi anódica, da ordem de  $3 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  em 0V vs.ESC. Para polarizações negativas, relativo ao FSC, a corrente decresceu passando por um valor zero em torno de  $-0,6 \text{ V vs.ESC}$ . Em polarizações mais negativas, a corrente foi catódica, e apresentou um comportamento anômalo. Sob irradiação UV o limiar de fotocorrente anódica, ou potencial de fotocorrente nula,  $V_0$ , foi da ordem de  $-0,8\text{V vs.ESC}$ . A fotocorrente anódica tende a saturar a partir de  $-0,4\text{V}$  e é proporcional à intensidade luminosa na região de potenciais acima de 0V vs. ESC. Nenhuma fotocorrente anódica foi detetada sob iluminação visível.

No intervalo de polarização catódica distinguem-se três regiões nas curvas J - V.

I- Região de baixa polarização, quando  $V_0 < V < 0$ ;

II- Região de média polarização, onde

$V_H < V < V_O$  .  $V_H \sim -1,5V$ , é o potencial além da qual o corre uma significativa evolução de  $H_2$  na superfície do semicondutor, e depende do  $O_2$  dissolvido na solução, como será visto mais adiante;

III- Região de alta polarização, na qual  $V < V_H$  .

Observa-se uma notável característica, que é comum para as três curvas dessa figura: para  $V < V_O$  a corrente catódica<sup>+</sup> apresenta uma estrutura com um pico e um vale. O pico ocorre num potencial  $V_p \approx -1,0V$  e o ponto inferior do vale num potencial  $V_v \approx -1,4 V$ . As densidades de corrente de pico e de vale são, respectivamente,  $J_p \approx -0,08 \text{ mA/cm}^2$  e  $J_v \approx -0,04 \text{ mA/cm}^2$ .

Além disso, mais dois fenômenos notáveis podem ser observados nas curvas da Fig. 7.1:

- 1) sob iluminação UV ( $\lambda = 3250 \text{ \AA}$ ) há um leve aumento na corrente catódica, enquanto  $V_p$  se desloca, ligeiramente, no sentido de  $V_H$ ;
- 2) sob irradiação visível ( $h\nu < E_G$ ) há um considerável aumento na corrente catódica. Esse aumento é ilustrado na Fig. 7.1, pela variação  $\Delta$  que ocorre na corrente de vale, para  $\lambda \geq 4700 \text{ \AA}$  ( $h\nu \leq 2,63 \text{ eV}$ ).

$$\Delta = J_{VIS} - J_{ESC} \quad , \quad (7.1)$$

onde  $J_{VIS}$  e  $J_{ESC}$  representam as densidades de corrente de vale

---

+ A corrente é catódica, quando os elétrons se movimentam do eletrodo metálico (catodo) para o eletrodo semiconductor (anodo) no circuito externo, ocorrendo, portanto, uma captura de elétrons , provenientes do semiconductor, pelas espécies químicas. Por convenção (veja Fig. 4.6), a corrente catódica é negativa.

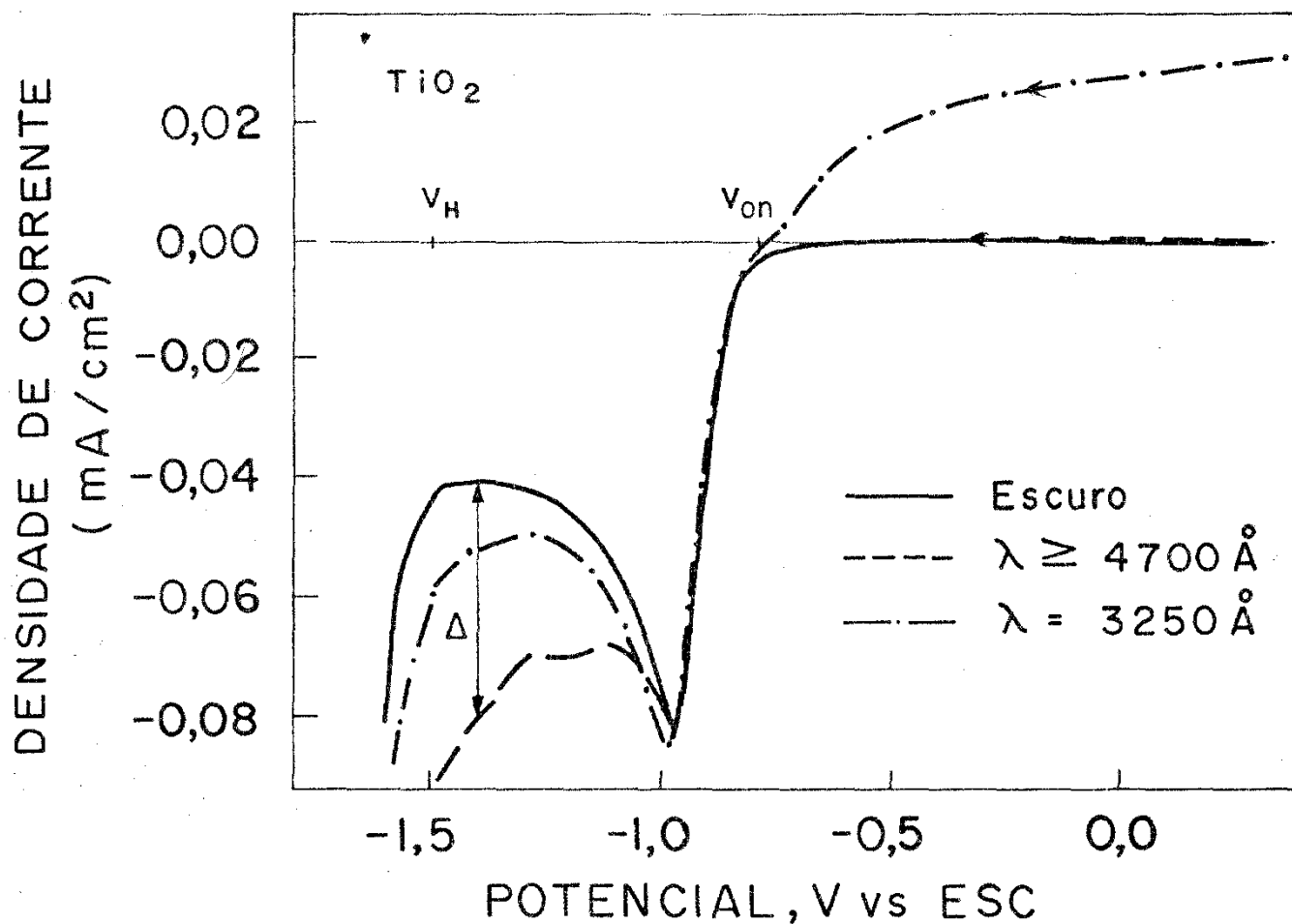


Fig. 7.1- Características I-V para um eletrodo de n-TiO<sub>2</sub> amostra IICOH numa solução aquosa de KOH IM em condições quase-estacionárias (velocidade de varredura de 5mV/S no sentido indicado pelas setas).  $\Delta$ ,  $V_o$  e  $V_H$  foram definidos no texto.

Intensidade da radiação incidente:

$$I_o = 500 \text{ m}\mu\omega/\text{cm}^2 \text{ para } \lambda = 3250 \text{ Å}^o$$

$$I_o = 50 \text{ m}\mu\omega/\text{cm}^2 \text{ para } \lambda > 4700 \text{ Å}^o$$

sob estimulação com luz visível e no escuro, respectivamente. Desta forma,  $\Delta$  representa uma fotocorrente catódica, estimulada por luz de energia  $h\nu < E_G$ . Este mesmo fenômeno fora observado previamente por Morizaki e colaboradores (1), para o  $\text{TiO}_2$  e por Mavroides (2) para o  $\text{SrTiO}_3$ . No potencial de vale  $V_V = -1,4\text{V}$  tem-se  $|\Delta| = 0,04\text{mA/cm}^2$ .

A Fig. 7.2 mostra as características J -V para uma amostra típica de  $\text{SrTiO}_3$ , tiradas nas mesmas condições já descritas para  $\text{TiO}_2$ . O comportamento dessas curvas é muito semelhante ao das curvas da Fig. 7.1. Nota-se entretanto, que alguns parâmetros tais como  $V_O$ ,  $V_P$  e  $|\Delta|$ , que são característicos do material, assumem valores diferentes. Na Tabela 7.1 é apresentado um quadro comparativo desses parâmetros, para as duas amostras em discussão.

TABELA 7.1

Parâmetros característicos de potencial e corrente de eletrodos de n- $\text{TiO}_2$  e n- $\text{SrTiO}_3$  em solução aquosa de KOH 1M. O significado de cada parâmetro é dado no texto.

Amostra	$V_O$ (V)	$V_P$ (V)	$J_P$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$ \Delta $ (mA/cm <sup>2</sup> )
$\text{TiO}_2$	-0,8	-1,0	-0,10	-0,04
$\text{SrTiO}_3$	-1,0	-1,2	-0,05	-0,01

A exemplo do que fora feito por Morizaki e colaboradores (1) e por Mavroides (2) procuramos verificar de que maneira a concentração do  $\text{O}_2$  dissolvi



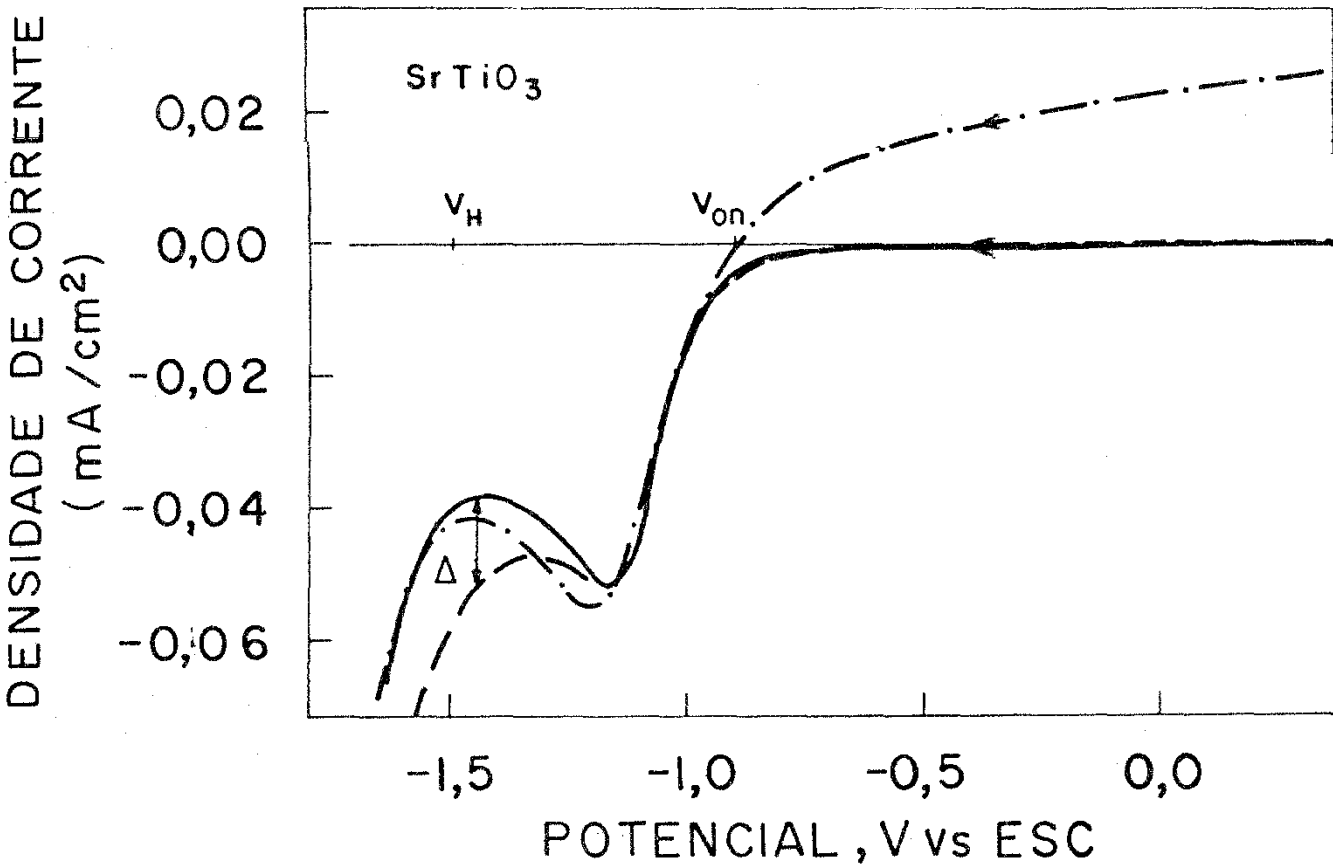


Fig. 7.2- Características J-V para um eletrodo de n-SrTiO<sub>3</sub> amostra 01 numa solução aquosa de KOH 1M. As condições de operação foram as mesmas usadas para o n-TiO<sub>2</sub> (Fig. 7.1): Δ, V<sub>O</sub> e V<sub>H</sub> têm os mesmos significados como na Fig. 7.1.

do no eletrólito influi nos resultados. Observou-se, então, que uma maior ou menor concentração de  $O_2$ , só afeta a região  $V_H < V < V_O$ . Para o  $TiO_2$  ou  $SrTiO_3$  não iluminado (escuro) a influência de teta da foi a seguinte:

- a) O pico de corrente catódica decresceu e se deslocou para potenciais mais positivos, à medida que decresceu a concentração de  $O_2$  (veja Fig. 7.3p/o  $TiO_2$ );
- b) Quando se aumentou a concentração de  $O_2$ , o pico de corrente catódica aumentou e se deslocou para potenciais mais negativos (veja Fig. 7.4p/ $TiO_2$ ). Ao mesmo tempo, a posição de  $V_H$  também variou, deslocando-se para valores mais negativos;
- c) Após sucessivas varreduras de potencial mantendo-se o eletrólito em equilíbrio com o ar, a amplitude do pico de corrente catódica, para o  $TiO_2$ , diminuiu até um valor limite da ordem de  $40 \mu A/cm^2$ ;
- d) Sucessivas varreduras de potenciais com o eletrólito desoxigenado pelo borbulhamento de  $N_2$  por 30 min., fez o pico de corrente desaparecer; neste caso, a curva J - V atingiu um patamar na região entre -1,0 e -1,3V, com um valor de corrente catódica da ordem de  $10 \mu A/cm^2$ , para o  $TiO_2$ .

Outro resultado interessante foi observado: quando o eletrodo semicondutor de  $TiO_2$  foi polarizado em -1,0V durante 5min., a corrente de pico decresceu para um valor limite da ordem de  $10 \mu A/cm^2$ .

Observamos ainda, uma correlação entre  $\Delta$  e a concentração de  $O_2$  na solução. Para o eletrodo de n- $TiO_2$  iluminado com luz visível, a correlação observada foi a seguinte: quando a conccentração de  $O_2$  foi fortemente diminuída, borbulhando-se  $N_2$ .

DENSIDADE DE CORRENTE

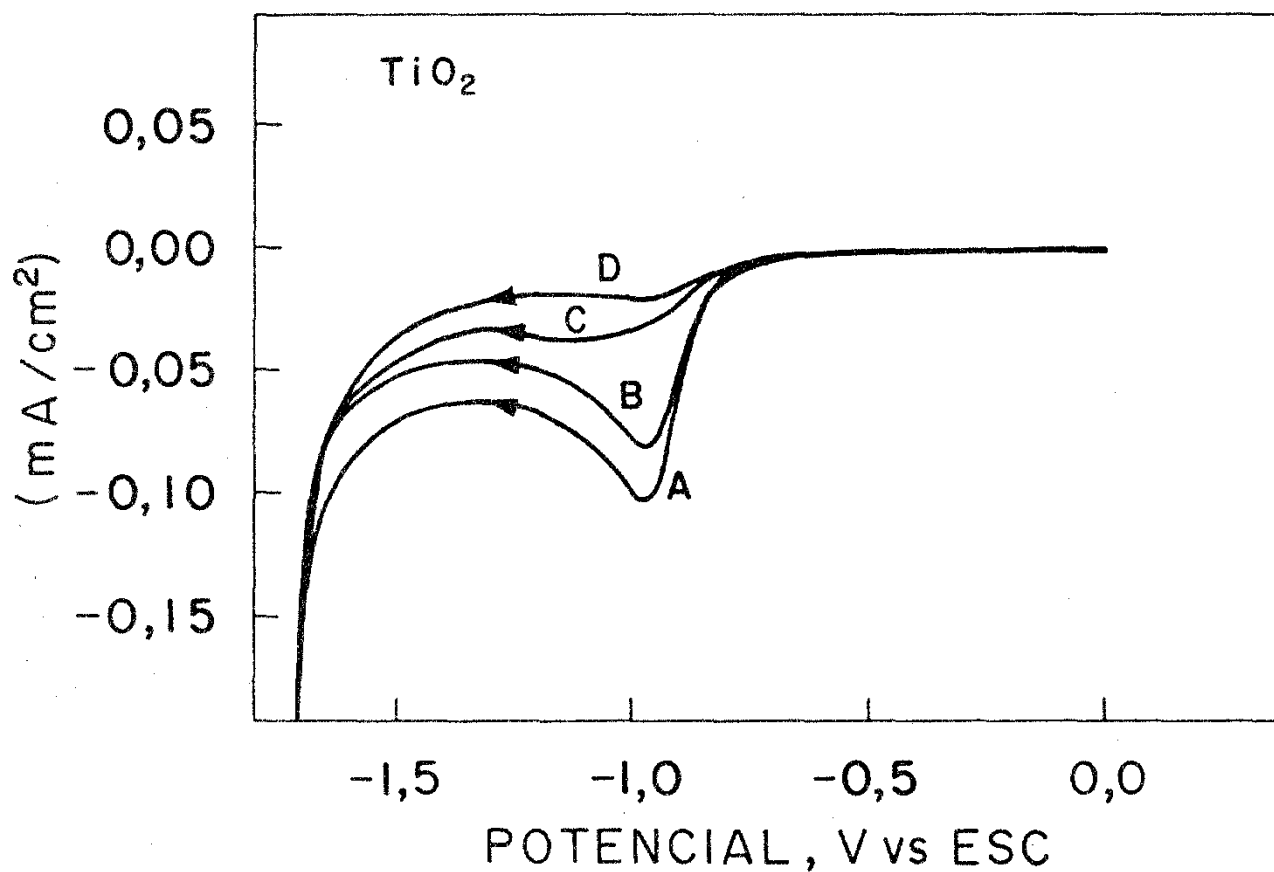


Fig. 7.3- Características J-V de uma interface  $\text{n-TiO}_2/\text{KOH}$  1M no escuro (amostra IIC04). A velocidade de varredura foi  $\sim 5 \text{ mV/S}$ .  
 A - primeira varredura com o eletrólito em equilíbrio com o ar;  
 B - após borbulhar  $\text{N}_2$  durante 2 minutos;  
 C - após borbulhar  $\text{N}_2$  durante 7 minutos;  
 D - após borbulhar  $\text{N}_2$  durante 12 minutos.

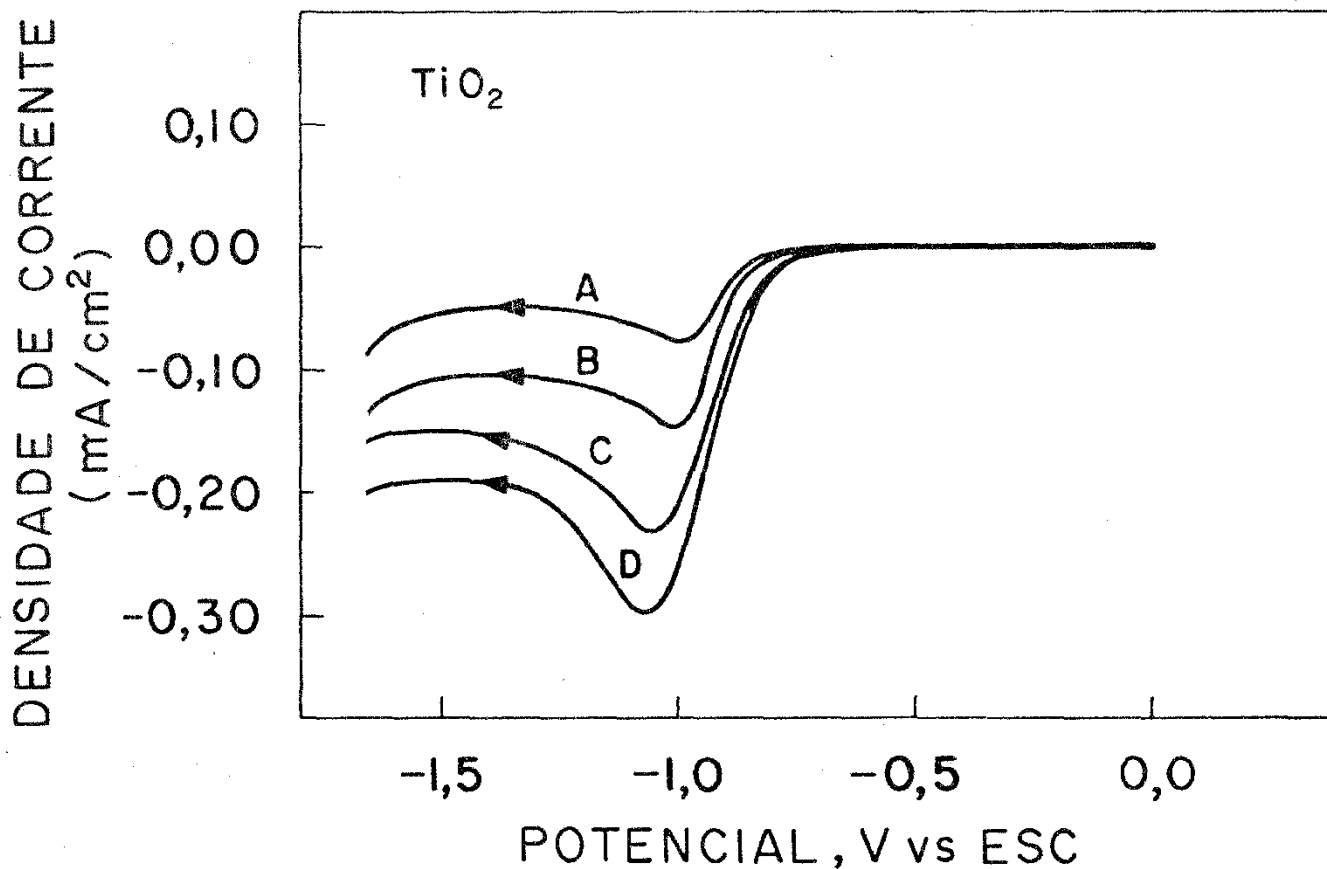


Fig. 7.4 - Características J-V de uma interface  $n\text{-TiO}_2/\text{KOH}$  1M no escuro (amostra IICO4). A velocidade de varredura foi  $\sim 5\text{mV/S}$ .

- A - primeira varredura com o eletrólito em equilíbrio no ar;
- B - após borbulhar  $\text{O}_2$  durante 2 minutos;
- C - após borbulhar  $\text{O}_2$  durante 4 minutos;
- D - após borbulhar  $\text{O}_2$  durante 6 minutos.

por 30 min.,  $\Delta$  alcançou um valor praticamente nulo ( $\Delta < 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) como mostra a Fig. 7.5B. Observe-se o contraste com o seu valor para o eletrólito em equilíbrio com o ar (Fig. 7.5A)

### B-Discussões

Para discutirmos os fenômenos observados é, importante atentar para os mecanismos de transporte de cargas na interface semicondutor/eletrólito. Vejamos em primeiro lugar o comportamento da corrente quando o semicondutor está no escuro. Conforme foi discutido no capítulo 4 (veja Fig. 4.1), numa interface  $n\text{-TiO}_2/\text{KOH}$  1M em equilíbrio, há uma barreira de potencial  $V_{EB}$ , (potencial de encurvamento das bandas) que dificulta o livre trânsito de elétrons da banda de condução para o eletrólito. Mesmo assim, há uma pequena corrente, denominada "corrente de troca", em analogia com o que ocorre em junções p - n e em junções metal/eletrólito (4), ME. Aplicando-se uma polarização direta<sup>+</sup>,  $V_{ext}$  através da junção, a barreira de potencial,  $V_{EB}$ , diminui, facilitando o tunelamento dos elétrons através dela. A menos da contribuição da barreira de potencial, que diferencia as junções SE das junções ME, podemos admitir que a densidade de corrente  $J$  através da interface é regida por uma lei semelhante à equação de Butler-Volmer (4)

$$J = J_0(V_{EB}) \{ e^{(1-\beta)qV_{bias}/kT} - e^{-\beta qV_{bias}/kT} \}, \quad (7.2)$$

onde  $J_0(V_{EB})$  é a densidade de corrente de troca, que existe na situação de equilíbrio,  $V_{ext}$ , é o sobre-potencial necessário para

---

+ Em analogia aos dispositivos de junção semicondutor/metal, uma polarização direta significa que o contra eletrodo (Pt) é positivo e o eletrodo de trabalho (semicondutor) é negativo.

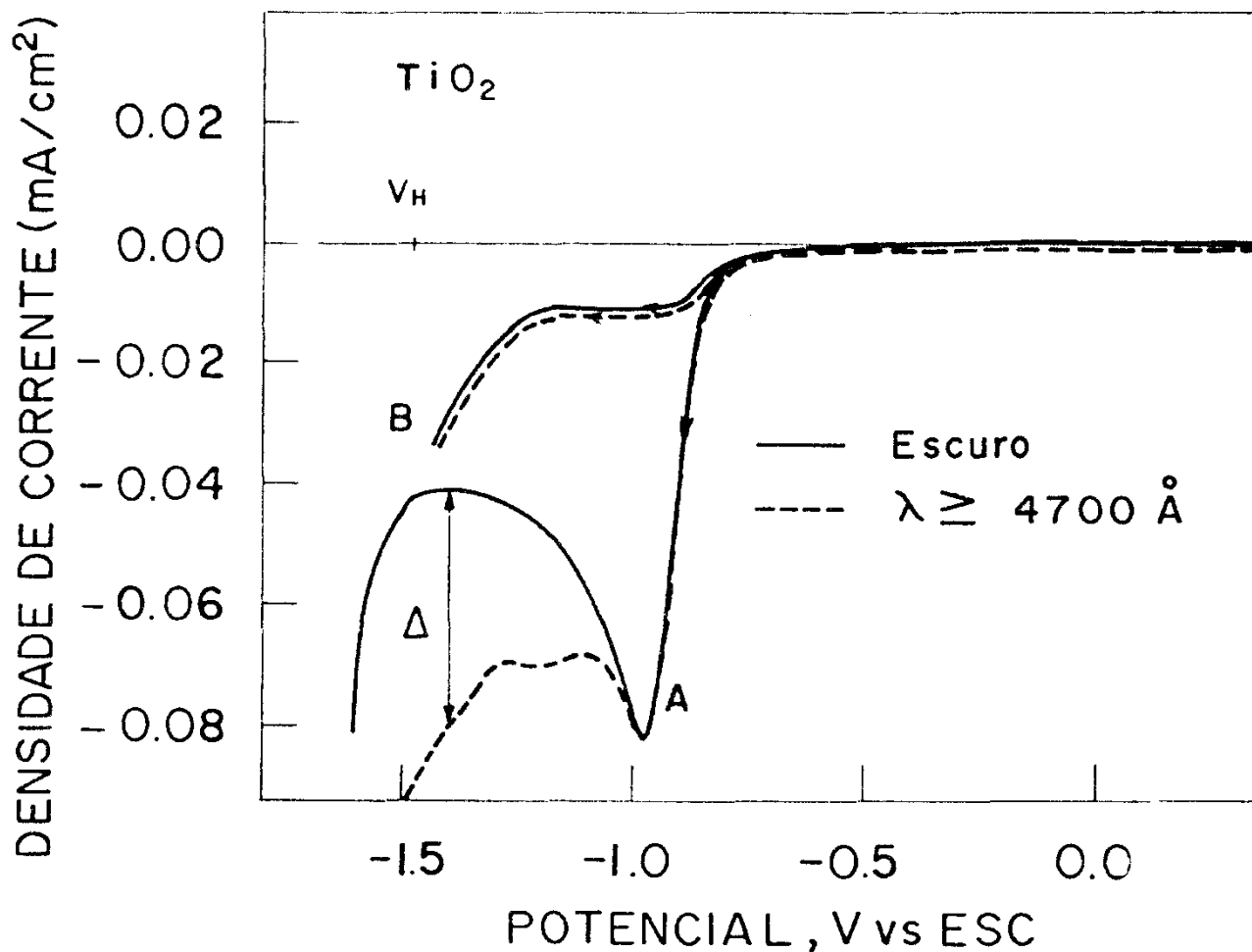


Fig. 7.5 - Características J-V de uma interface n-TiO<sub>2</sub>/KOH LM (amostra IIC04):

A - eletrólito em equilíbrio com o ar;

B - após borbulhar N<sub>2</sub> durante 40 minutos;

As curvas sólidas foram tiradas no escuro e as pontilhadas sob iluminação com luz visível ( $h\lambda < E_G$ ).

drenar a corrente  $J$  através do eletrodo,  $q$  é a carga transferida por ion,  $k$  é a constante de Boltzman,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\beta$  é o coeficiente de transferência ( $\beta \approx 1/2$ ).

Para uma reação de 1 elétron e para  $V_{\text{ext}} > 0,12V$ , a Eq. (7.2) se reduz a

$$J = J_0(V_{\text{EB}}) e^{(1-\beta) qV_{\text{ext}} / kT} \quad (7.3)$$

A Eq. (7.3) representa a lei de Tafel para processos eletroquímicos em junções metal/eletrolito. Ela pode ser escrita, ainda como

$$J = J_0 e^{b V_{\text{ext}} / kT} \quad (7.4)$$

onde  $b=(1-\beta)q$  é uma constante. A Eq. (7.4) descreve também a corrente direta para uma barreira Schottky semiconductor/metal(5) para a qual  $b = \frac{q}{n}$ , onde  $n$  é um parâmetro que varia conforme o semiconductor ( $n= 1,02$  para uma barreira Si-W e  $n=1,04$  para uma barreira Ga As - W).

Um gráfico de  $\ln J \times V$  para o  $\text{TiO}_2$  no escuro, mostrado na Fig. 7.6, apresenta um desvio do comportamento linear (reta pontilhada) sugerido pelas Eqs. (7.3) ou (7.4). Como explicar esse comportamento anômalo é o nosso objetivo, agora. Para isto vamos utilizar o diagrama de bandas de energia mostrado na Fig. 7.7. Esse diagrama foi construído, considerando-se o valor de  $-1,0V$  vs.ESC para o potencial de banda plana,  $V_{\text{EB}}$ , do  $\text{TiO}_2$ , determinado por medidas de capacitância (veja Fig.7.11), o qual está de acordo com a literatura (6-8). O diagrama de energia apresenta a junção  $n\text{-TiO}_2/\text{KOH}$  1M em três condições distintas de polarização. Na condição de equilíbrio, mostrado na Fig. 7.7A (junção não polarizada) a corrente líquida

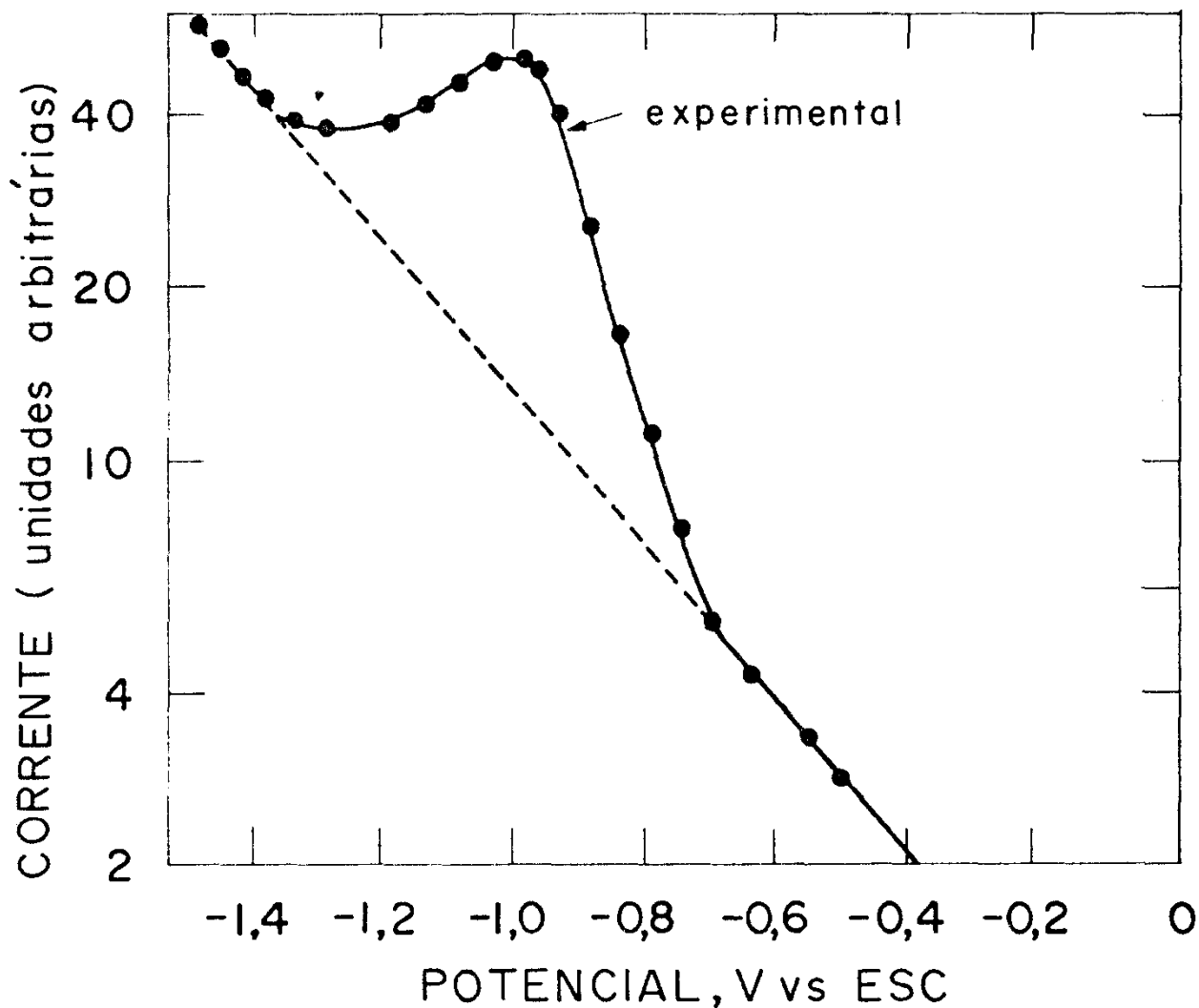


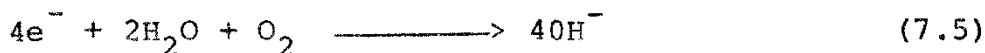
Fig. 7.6 - Gráfico de  $\ln I$ /vs.  $V$  de uma interface  $n\text{-TiO}_2/\text{KOH } 1\text{M}$  (amostra CO4).

A curva sólida mostra os resultados experimentais tomados no escuro. A curva pontilhada representa o comportamento da junção sugerido pela Eq. 7.3 (lei de Tafel).

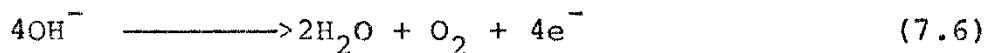


existente é a corrente de troca  $J_0(V_{EB})$ , conforme já discutido. Quando a barreira é abaixada por um valor  $V_{ext}$ , os elétrons de condução que tunelam a barreira e alcançam a superfície do semicondutor podem reagir com espécies eletroativas, possivelmente presentes na interface, que podem estar numa situação energética mais favorável do que o par  $H_2/H^+$ . Ao ser eliminada a barreira de potencial por uma polarização  $V_{ext} = V_{EB}$  (Fig.7.7B), o fluxo de elétrons é mais intenso e, conseqüentemente, maior será o número de elétrons que reagem com as espécies eletroativas próximas à interface, numa plena concorrência, com a eletronação das espécies  $H^+$ , que é energeticamente desfavorável. Isto, então, pode provocar o desvio da lei de Tafel, que chamamos de comportamento anômalo (Fig. 7.6), fazendo aparecer um pico de corrente catódica para polarizações próximas a  $V_{Bp}$  e negativas em relação a este. Como esse pico mostra uma forte dependência da concentração de  $O_2$  no eletrólito (Figs.7.3 e 7.4), isto sugere que ele está associado com a redução do oxigênio dissolvido na solução, ocorrendo na superfície do eletrodo semiconductor. Esta hipótese pode ser confirmada pelo decréscimo observado no pico de corrente catódica, após sucessivas varreduras de potencial a que foi submetida a junção SE. Para uma solução alcalina, a redução no semiconductor será uma reação de quatro elétrons (3) dada por

(2)



Na platina ocorrerá a reação de oxidação

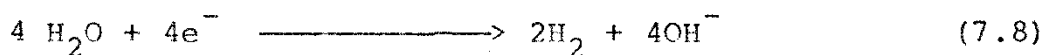


Para o oxigênio a uma pressão igual a 1 atm, o potencial do par oxi-redutor,  $O_2/OH^-$ , pode ser expresso por (9)

$$V(O_2/OH^-) = 1,229 - 0,0592 |pH| \quad (7.7)$$

dado em volts, relativo ao Eletrodo Normal de Hidrogênio, ENH. Portanto, em relação ao ESC, tem-se que  $V(O_2/OH^-) = -0,22V$  e o par oxi-redutor,  $O_2/OH^-$ , está localizado em torno de 1,2 eV abaixo do fundo da banda de condução do  $TiO_2$ . Se supusermos que a transferência de elétrons do semiconductor para o par oxi-redutor,  $O_2/OH^-$ , é feita iso-energeticamente (10,11), isto implica na existência de um estado de superfície, que serve de intermediário na reação, o qual deve estar localizado no mesmo nível de energia que o par oxi-redutor,  $O_2/OH^-$ ; ou seja, o estado de superfície deve se encontrar em torno de 1,2 eV abaixo do fundo da banda de condução.

Para uma polarização  $V_{ext.} < V_H$  (Fig. 7.7. C) o nível dos elétrons, no interior do semiconductor, atinge uma posição energética que torna favorável a reação de evolução de hidrogênio na superfície do semiconductor. Esta reação é que provoca o rápido aumento da corrente catódica nessa região de polarização. Para uma solução alcalina, a reação será de redução da água



No contra-eletrodo (Pt) ocorrerá uma reação de oxidação, descrita pela Eq. (7.6), completando, desta forma, a eletrólise da água.

O aumento e o deslocamento simultâneo do pico de corrente catódica que se observa quando a célula está sob irradiação de energia  $h\nu > E_G$  (Fig. 7.1 e 7.2), pode ser explicado como uma redução adicional do oxigênio que fora produzido na superfície do semiconductor, durante a passagem de correntes anódicas. Esta explicação é suportada pelo comportamento que o pico de corrente catódica apresenta, quando se aumenta a concentração de  $O_2$  no eletrólito (Fig. 7.4).

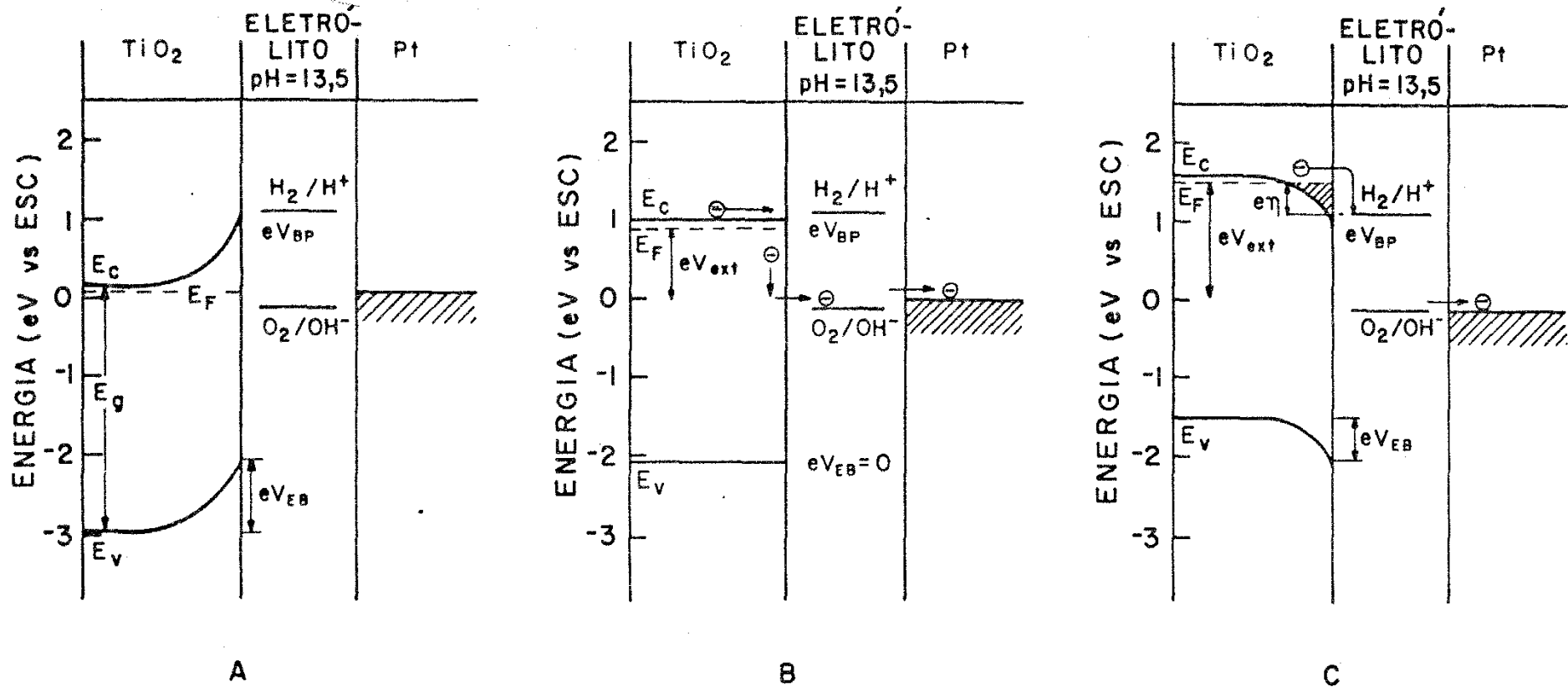


Fig.7.7- Diagramas de energia para uma interface n-TiO<sub>2</sub>/KOH 1M

A - sem polarização externa: TiO<sub>2</sub> e Pt em curto-circui-  
to;

B - Sob polarização catódica: V<sub>ext</sub> = V<sub>BP</sub>;

C - sob polarização catódica: V<sub>ext</sub> = -1,5V.

O fenômeno de fotocorrente catódica,  $\Delta$ , estimulada por luz de energia  $h\nu < E_G$ , foi explicado, anteriormente (1,2), como sendo devido à excitação de elétrons da banda de valência para estados de superfície e, então, transferido, iso-energéticamente, para o par oxi-redutor,  $O_2/OH^-$ , no eletrólito. Foi observado nas referências 1 e 2, que a constante de tempo para a ocorrência global deste processo é da ordem de 1 min.

Considerando que  $\tau \approx 1 \text{ min}$  é uma constante de tempo muito grande para a ocorrência de processos eletrônicos, e tendo em vista a correlação que observamos entre  $\Delta$  e a concentração de  $O_2$  no eletrólito, sugerimos outra explicação para o fenômeno. Nossa hipótese é que  $\Delta$  surge devido à redução (por elétrons da banda de condução) de uma quantidade adicional de oxigênio dissolvido no eletrólito, como consequência de uma contínua renovação da camada de  $O_2$  próximo à interface. A quantidade adicional de  $O_2$  seria trazida por um processo de convecção, devido ao aquecimento da superfície iluminada do semiconductor.

A fim de testar nossa hipótese, fizemos uma experiência de voltametria linear (característica I-V) na qual a camada de  $O_2$ , junto à interface, podia ser continuamente renovada por meio de um borbulhamento constante de  $O_2$  no compartimento do eletrodo semiconductor. O resultado dessa experiência é apresentado na Fig. 7.8, que mostra as curvas características I-V para o eletrodo de  $n\text{-TiO}_2$ , tiradas em três condições distintas: i) no escuro, com o eletrólito em equilíbrio com o ar (curva A); ii) sob iluminação visível ( $h\nu < E_G$ ), com o eletrólito em equilíbrio com o ar (curva B); iii) no escuro, borbulhando-se  $O_2$  no eletrólito (curva C). Pode-se observar que tanto a curva B quanto a curva C apresentam modificações semelhantes com relação à curva A. Este resultado suporta, então, a

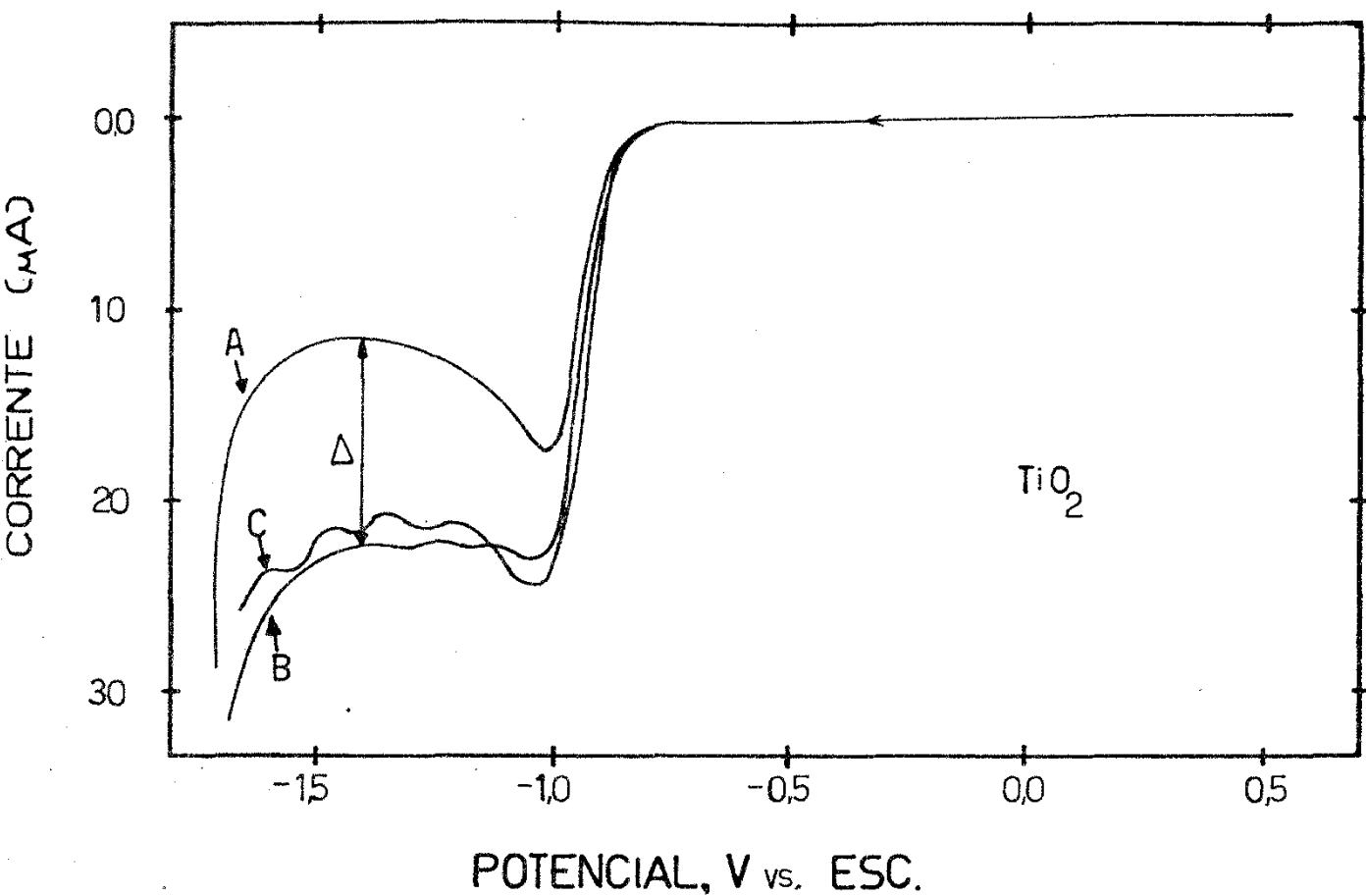


Fig. 7.8- Característica I-V de um eletrodo de  $n\text{-TiO}_2$  (amostra IIC04), em solução aquosa de  $\text{KOH}$ -1M.

Curva A - cristal no escuro e eletro em equilíbrio com o ar,

Curva B - cristal iluminado com luz de energia  $h\nu < E_G$  e eletrólito em equilíbrio com o ar,

Curva C - cristal no escuro, borbulhando-se  $\text{O}_2$  no eletrólito.

nossa hipótese.

Por cronoamperometria mostramos (3) que para um de grau de potencial  $V = -1,2 \text{ V vs. ESC}$ , aplicado ao semicondutor, as correntes catódicas do eletrodo no escuro ou iluminado com luz visível ( $h\nu < E_G$ ) decaem, ambas, com uma relação linear proporcional a  $\tau^{-1/2}$ , observando um perfeito paralelismo (veja Fig... 7.9). Este resultado mostra que, quer o eletrodo esteja no escuro ou iluminado, as reações são controladas pela difusão do oxigênio em direção ao eletrodo semicondutor, e o mesmo número de elétrons é transferido do semicondutor para o eletrólito. Convém lembrar ' neste ponto, que já identificamos o comportamento anômalo das curvas I-V ( desvio da lei de Tafel) na região  $V > V_H$  como sendo devido à redução do  $O_2$  dissolvido no eletrólito. Assim sendo, os resultados de cronoamperimetria fornecem mais um suporte à nossa hipótese de que a razão de redução do  $O_2$  é aumentada, devido a um fluxo convectivo, estimulado pelo aquecimento que a luz provoca na superfície do semicondutor. Uma apresentação detalhada sobre essa técnica cronoamperimétrica por nós usada, foi relatada previamente (12).

Realizamos outro conjunto de experiências utilizando, sobretudo, técnicas de RRDE ("Rotating Ring Disc Electrode"), cujos resultados, já relatados (12,13), mostraram que a fotocorrente catódica,  $\Delta$ , é um efeito puramente térmico, confirmando, mais uma vez, a nossa hipótese inicial.

### 7.3- Estados de Superfície sobre Eletrodos de $n\text{-TiO}_2$

A presença de estados de superfície tem sido postulada para explicar diversos fenômenos que ocorrem numa interface SE, relacionados com a transferência de cargas através da mesma. Um desses fenômenos é a redução do  $O_2$  observada num catodo de  $TiO_2$  no

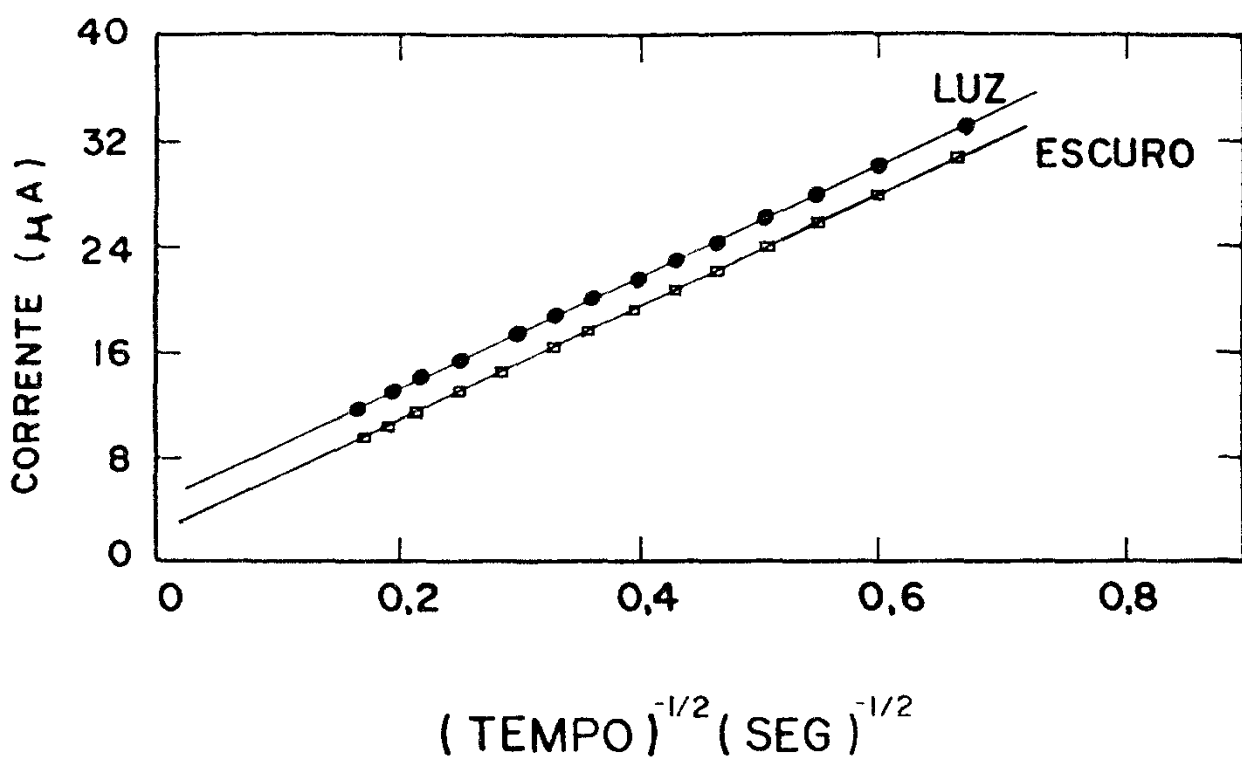


Fig. 7.9- Comportamento das correntes em função de  $t^{-1/2}$ , para o eletrodo de  $n\text{-TiO}_2$ , (amostra IIC04), no escuro e sob iluminação de energia  $h\nu < E_G$ , submetido a um degrau de potencial de  $-1,2\text{V}$  vs. ESC. Eletrólito KOH 1M em equilíbrio com o ar.

escuro, tanto em soluções não-aquosas de acetronitila (10) quanto em soluções aquosas diversas (3,15,16). Porém não é claro, na literatura, se esses estados de superfície são intrínsecos ao semicondutor (estado de TMM) ou são espécies absorvidas ou ( estados Schokley).

Conforme foi demonstrado por Tomkiewicz (16), para o  $\text{TiO}_2$  em solução aquosa, a presença de estados de superfície, de qualquer tipo, pode ser responsável pela não linearidade dos gráficos Mott-Schottky, desde que a dopagem da amostra seja homogênea.

Nesta seção relatamos os resultados de uma tentativa de identificação dos estados de superfície que mediam a redução do oxigênio sobre a superfície de eletrodo de monocristais de  $\text{TiO}_2$  em solução aquosa de KOH 1M, dando origem ao comportamento anômalo das curvas I - V.

#### A- Resultados

Os resultados aqui relatados foram obtidos com dois conjuntos de amostras. Cada conjunto era composto de duas amostras de  $\text{TiO}_2$  monocristalino, uma com a superfície normal ao eixo cristalográfico c e outra com a superfície normal ao eixo a. A diferença entre cada conjunto estava na preparação da superfície das amostras, que foi a seguinte:

Conjunto A : superfície com preparação do Tipo I (ver seção 5.3)

Conjunto B : superfície com preparação do Tipo II (ver seção 5.3)

Sobre cada conjunto de amostras fizemos medidas de corrente em função do potencial e de capacitância em função do potencial, para duas condições distintas da superfície:

a) "nova" - superfície de preparação recente;



b) "velha" - superfície que foi deixada imersa numa solução concentrada de KOH 5M durante 16 horas.

Verificamos que, surpreendentemente, as amostras com superfícies "novas", tanto as do conjunto A, quanto as do conjunto B, não apresentaram qualquer comportamento anômalo nas curvas I - V, quando examinadas numa solução tampão de fosfato de sódio. Os gráficos Mott-Schottky para essas amostras são lineares para potenciais até mais ou menos 1,5 V positivos em relação ao potencial de banda plana, (Fig. 7.10).

As amostras "velhas" do conjunto A, examinadas, ainda, numa solução tampão de fosfato de sódio, apresentaram o comportamento anômalo nas curvas I - V e seus gráficos Mott-Schottky, não apresentaram um comportamento linear. Surpreendentemente, as amostras "velhas" do conjunto B, quando examinadas em diversas soluções (ácidas e básicas) não apresentaram o comportamento anômalo nas curvas I - V, e seus gráficos Mott-Schottky não sofreram modificações de linearidade em relação aos das amostras "novas" desse conjunto.

A Fig. 7.10 mostra os gráficos Mott-Schottky para uma amostra do conjunto A (superfície  $\perp c$ ), nas duas condições de superfície: "nova" e "velha". Esses gráficos foram traçados a partir de medidas de capacitância em função do potencial, feitas no escuro em solução tampão de fosfato de sódio (pH=11). A partir de gráficos desse tipo determinamos o potencial de banda plana para essa amostra com sua superfície em três condições distintas: "nova", "velha" e "renovada" por um polimento mecânico em pasta de diamante com grãos de 0,25 $\mu$ m. Os resultados são apresentados na Fig. 7.11. Para a superfície na condição "nova", a reta  $V_{BP} \times pH$  apresenta uma inclinação de  $\sim 58\text{mV/pH}$ . Com a superfície na condição "velha", o comportamento de  $V_{BP} \times pH$  foi modificado, apresentando uma inclinação da ordem de 80 mV/pH. É interessante notar, que quando a su

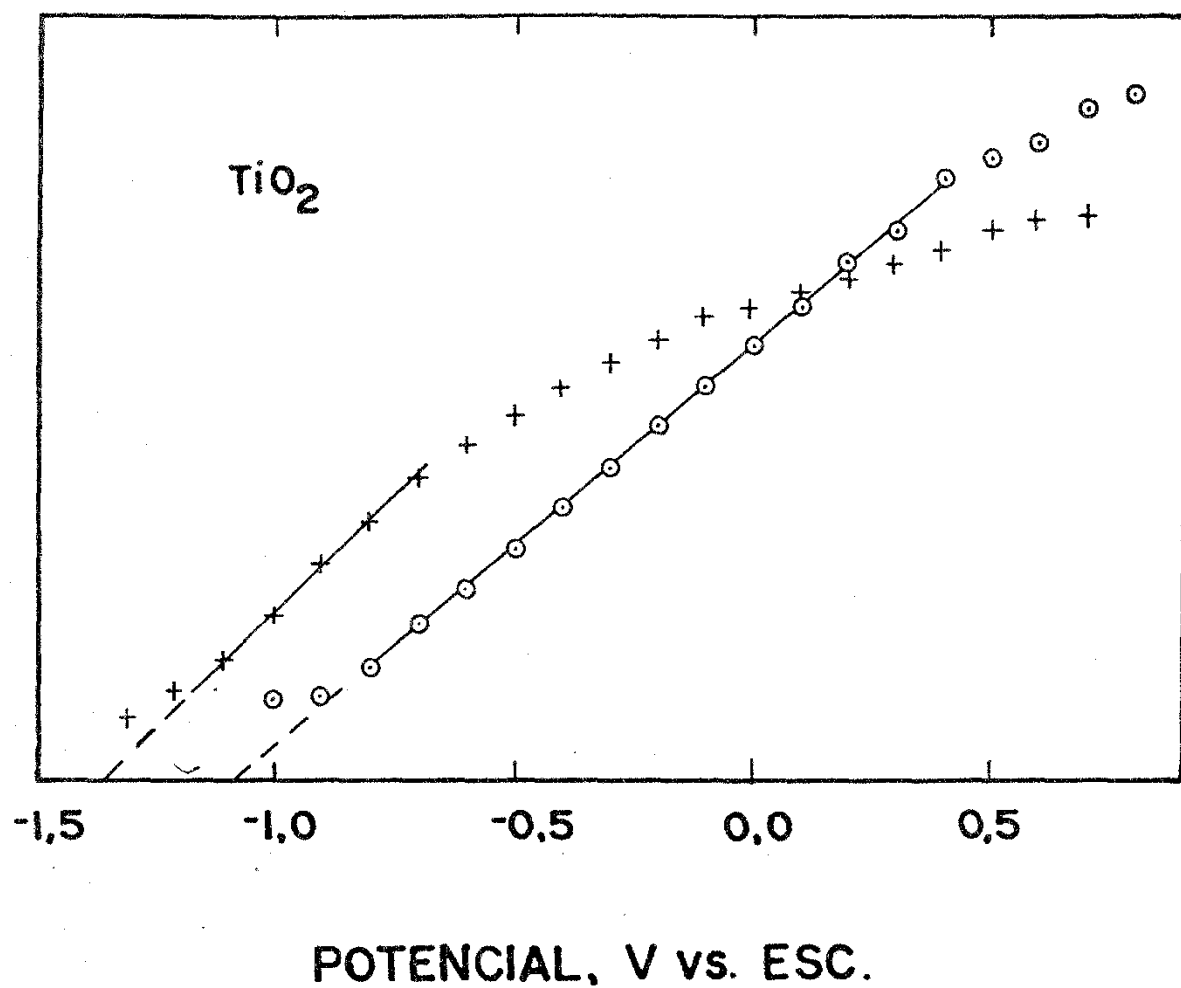
1/C<sup>2</sup> ( UNIDADE ARBITRÁRIA )

Fig. 7.10- Gráficos Mott-Schottky ( $1/C^2 \times V$ ) para um eletrodo de n-TiO<sub>2</sub> (amostra IIC04) em solução tampão de fosfato de sódio (0,5M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 0,5M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e pH=11

○ ○ ○ - superfície "nova" (de preparação recente)

+ + + - superfície "velha" (deixada por 16 horas em KOH 5M)

POTENCIAL DE BANDA PLANA (V vs. ESC)

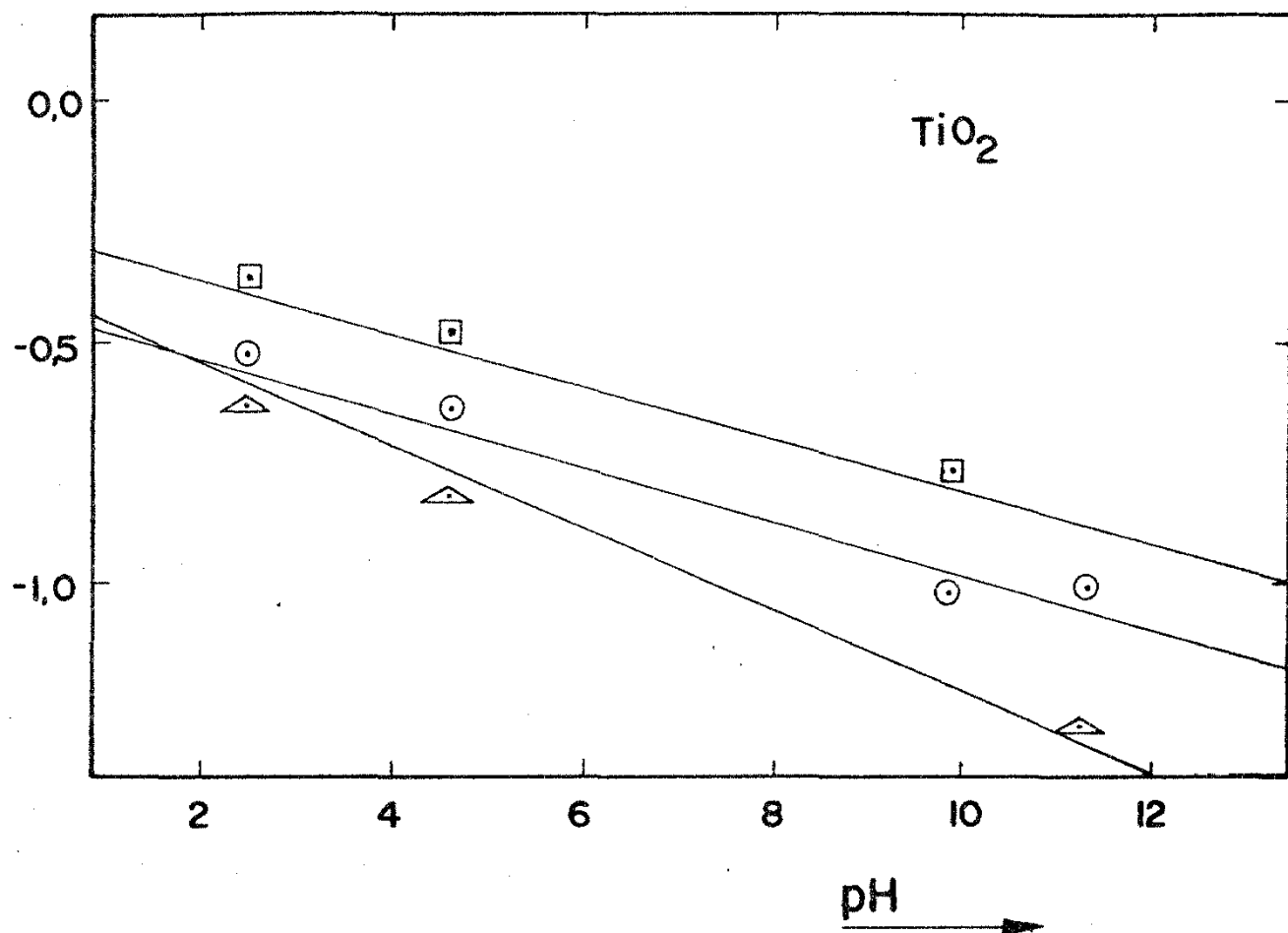


Fig. 7.11- Variação do potencial de banda plana com o pH da solução para um eletrodo de  $n\text{-TiO}_2$  (amostra IIC04), em três condições distintas de superfície.

○ ○ ○ - superfície "nova"

△ △ △ - superfície "velha"

◻ ◻ ◻ - superfície "renovada"

As medidas de capacitância foram feitas pelo método de PSD e pelo método diferencial, obtendo-se o mesmo resultado.

superfície foi "renovada" o comportamento de  $V_{BP}$  x pH foi semelhante àquele observado para a superfície "nova", com uma inclinação da ordem de 58 mV/pH. Porém, a reta apresentou-se deslocada de 169 mV em direção a potenciais mais positivos. Convém salientar, que para a amostra nessa condição de superfície, as curvas I - V não apresentaram comportamento anômalo, e esses resultados foram reproduzidos em várias amostras semelhantes àquelas do conjunto A. Fez-se, uso tanto do método PSD como do método diferencial, para as medi-  
das de capacitância em função do potencial.

## B- Discussão

Dos resultados apresentados, pode-se observar que a ocorrência do comportamento anômalo das curvas I - V está perfeitamente associado ao desvio de linearidade dos gráficos Mott-Schottky. Como esses fenômenos só ocorreram após modificação da condição de superfície do  $TiO_2$ , devido ao seu contato por 16 horas com uma solução concentrada de KOH, sugerimos que o KOH cria estados de superfície no  $TiO_2$ . Esses estados de superfície parecem localizar-se em vários níveis de energia na banda proibida, como se pode deduzir do encurvamento dos gráficos Mott-Schottky. Sugerimos ainda, que esses estados de superfície são criados por espécies químicas adsorvidas na superfície do  $TiO_2$ , tendo em vista que eles só se apresentam após o envelhecimento da superfície em KOH e podem ser removidos, facilmente, após um leve polimento mecânico. A identidade química das espécies adsorvidas não foi entretanto, determinada.

A variação do potencial de banda plana,  $V_{BP}$ , com o pH, observada para a amostra com superfície "nova" e "renovada", é comum a vários semicondutores como já foi salientado no Cap. 4, seção 4.2 (b), e segue, aproximadamente um comportamento Nerstniano.

A modificação do comportamento de  $V_{BP}$  com o pH, ob

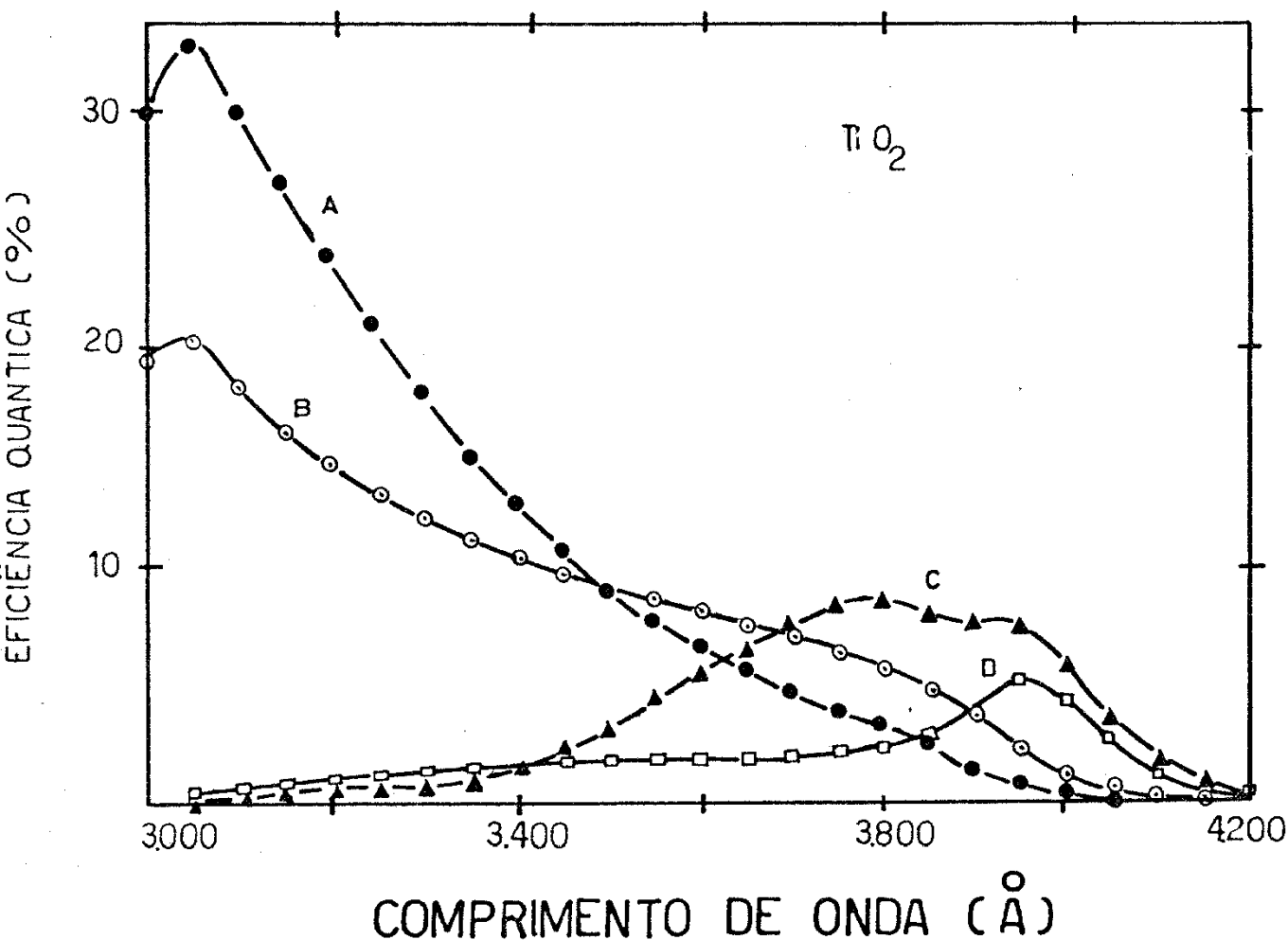


Fig. 7.12- Eficiência quântica aproximada em função do comprimento de onda para diversos eletrodos de  $n\text{-TiO}_2$ . As amostras A ( $N_D \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) e B ( $N_D \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) receberam um tratamento de superfície do tipo I. As amostras C ( $N_D \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) e D ( $N_D \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) receberam um tratamento de superfície do tipo II. A correspondência de nomenclatura dessas amostras com aquelas da Tabela 5.2 é a seguinte:

A=IIA01; B=IIC05; C=IID03; D=III02<sub>a</sub>.

Curvas A e B: Eletrólito 1M KOH (pH= 13,5)

Curva C: Eletrólito 0,5M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 0,5\text{M } \text{Na}_3\text{PO}_4$   
(pH=11)

Curva D: Eletrólito 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH= 7)

letrodo A = amostra II A 01) e  $N_D \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (eletrodo B = II C 05). O eletrólito usado foi o mesmo: KOH 1M (pH=13). As curvas C e D são para amostras com o mesmo grau de redução ( $N_D \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), mesma condição de superfície (Tipo II: polimento mecânico + ataque químico), porém em diferentes direções cristalográficas: superfície normal ao eixo c (eletrodo C = amostra II D 03); superfície normal ao eixo a (eletrodo D = amostra III 02a). A curva C foi tirada em eletrólito de pH= 11 e a curva D em eletrólito de pH= 7. Os valores de eficiência quântica,  $\eta$ , foram calculados das curvas respectivas de resposta espectral de fotocorrente, observando-se o mesmo critério adotado na seção 6.3.

Pode-se observar da Fig. 7.12, que a amostra mais reduzida (curva A) apresenta um máximo de eficiência quântica,  $\eta_{\text{max}}$ , maior do que a amostra menos reduzida (curva B). Isto pode ser devido à menor resistividade da amostra mais reduzida. Note-se ainda, que os valores máximos de ambas as curvas estão em torno de  $3.100 \text{ \AA}$ , e que na região entre  $3.500 \text{ \AA}$  a  $4.100 \text{ \AA}$  a eficiência quântica da amostra menos reduzida (eletrodo B) é maior do que a da amostra mais reduzida (eletrodo A). Este último resultado pode ser explicado pela diferença de espessura das regiões de carga espacial das amostras. Para a amostra menos reduzida a região de carga espacial é mais larga e, portanto, mais efetiva na coleção de portadores fotoqerados por fótons de mais baixa energia (maior  $\lambda$ ), os quais penetram mais profundamente no interior do semiconductor (veja seção 4.3). Ambos os eletrodos, entretanto, mostram uma baixa eficiência quântica para fótons de energia próximo à energia da banda proibida,  $E_G$ . Este fenômeno pode ser explicado, considerando-se que a espessura da região de carga espacial,  $L$ , de ambos os eletrodos é, substancialmente, menor do que o comprimento de absorção,  $\frac{1}{\alpha}$ , fazendo com que a fotocorrente dependa da difusão

dos portadores. A baixa eficiência quântica nessa região de comprimento de onda, próximo ao limiar de absorção, indica, então, que o comprimento de difusão,  $L_D$ , é menor do que o comprimento de absorção,  $\frac{1}{\alpha}$ .

Pode-se observar ainda na Fig. 7.12, que as amostras C e D, que sofreram ataque químico em suas superfícies, têm seus máximos de eficiência quântica deslocados para comprimentos de onda mais longos, e apresentaram baixa eficiência quântica para fótons de maior energia (menor  $\lambda$ ). Este fenômeno é o inverso da que observado para as amostras A e B, cujas superfícies foram apenas polidas. Comparando-se as curvas B e C, que resultam de amostras com o mesmo grau de redução, ambas com suas superfícies normais ao eixo cristalográfico  $c$ , sugerimos que esse fenômeno possa ser devido a centros de recombinação na superfície (18,19), os quais são criados pelo tipo de ataque químico usado. Fótons de curto comprimento de onda (alta energia) são absorvidos, predominantemente, próximo à superfície, desde que o comprimento de absorção,  $\frac{1}{\alpha}$ , é muito pequeno nessa região (veja a variação de  $\alpha$  com  $h\nu$  para o  $TiO_2$  na Fig. 3.5). Desta forma, à medida que  $\lambda$  diminui,  $\frac{1}{\alpha}$  também diminui, fazendo com que a densidade de portadores aumente e, conseqüentemente, aumente a probabilidade de recombinação destes com os centros de recombinação, presentes na superfície. Observe-se que para a amostra D (superfície normal ao eixo  $a$ ) a baixa eficiência quântica ocorre para um intervalo de comprimentos de onda bem maior do que para a amostra C. Isto pode indicar que na direção do eixo  $a$  o  $TiO_2$  possui centros adicionais de recombinação no interior do semiconductor, próximos à superfície. Embora não tenhamos nenhuma comprovação experimental, especulamos que esses centros possam ser causados por defeitos na rede cristalina.

Estes resultados mostram, por conseguinte, que as propriedades fotoeletroquímicas do  $\text{TiO}_2$  dependem, além de outros fatores, da preparação da amostra e da direção cristalográfica.

As curvas de eficiência quântica contra comprimento de onda, para os eletrodos A, B, C e D, quando tiradas para outros pHs, apresentaram a mesma forma como na Fig. 7.12, embora com valores diferentes de eficiência quântica. Para pHs mais baixos os valores de eficiência quântica foram também mais baixos. Isto pode ser explicado pela diminuição do entortamento das bandas,  $E_{EB}$ , (veja Eq. 4.2b), causada por uma diminuição no valor do potencial de banda plana,  $V_{BP}$ , uma vez que o potencial dos eletrodos foi mantido sempre constante no valor 0V vs. FSC.

Outro fenômeno interessante pode ser observado nas curvas de eficiência quântica contra comprimento de onda da Fig. 7.12: os quatro eletrodos e, principalmente, os eletrodos C e D, apresentaram fotoresposta para comprimentos de onda maiores do que o comprimento de onda limiar de absorção fundamental ( $h\nu < E_G$ ), que está em torno de  $4.100 \text{ \AA}$  para o  $\text{TiO}_2$ . Observamos o mesmo fenômeno para eletrodos de  $\text{SrTiO}_3$ , que tem um limiar de absorção fundamental em torno de  $3.900 \text{ \AA}$ . O estudo desse fenômeno será objeto do próximo capítulo.



## 8. FOTORESPOSTA DE ELETRODOS DE $\text{TiO}_2$ E $\text{SrTiO}_3$ A UMA EXCITAÇÃO DE ENERGIA $h\nu < E_G$

### 8.1- Introdução

Conforme foi salientado no capítulo anterior, os eletrodos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SrTiO}_3$ , apresentaram uma pequena fotoresposta com luz de energia  $h\nu < E_G$ , quando polarizados em 0V vs. ESC. Neste capítulo é relatado o estudo que fizemos (1) desse fenômeno, em função de numerosas variáveis, incluindo a intensidade e comprimento de onda da luz, potencial aplicado, temperatura e composição do eletrólito.

A excitação de fotoeletrodos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SrTiO}_3$  com luz de energia  $h\nu < E_G$ , tem sido objeto de estudo por vários grupos (2). Alguns desses resultados foram interpretados como evidência da presença de estados de superfície no  $\text{TiO}_2$  (3,4), servindo de intermediários no processo de excitação.

Apresentamos evidência de que os estados eletrônicos, envolvidos no processo de excitação com energia  $h\nu < E_G$ , encontram-se no interior do semicondutor e não na superfície. Mostramos ainda, que a dependência da fotoresposta com o potencial define a natureza do processo de excitação, permitindo uma distinção entre estados de "bulk" e estados de superfície. É apresentado um modelo, que descreve este processo de excitação e explica a dependência da fotoresposta com a intensidade e o comprimento de onda da luz.

### 8.2- Resultados Experimentais

Resultados representativos para  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SrTiO}_3$  são mostra

dos, respectivamente, nas Figs. 8.1 e 8.2. Esses espectros não foram corrigidos com relação à intensidade da luz incidente. Por este motivo, eles mostram estrutura em torno de  $4.700 \text{ \AA}$ , que é devido à estrutura no espectro da lâmpada, como pode ser vista na Fig. 5.8. Há uma certa vantagem em apresentar o espectro de cada eletrodo dessa maneira, porque fica provado que a fotoresposta é, realmente, devido à excitação com luz de energia  $h\nu < E_G$ . Estes espectros foram tirados usando-se luz interrompida periodicamente. A fotocorrente medida por esta técnica a.c., pode conter uma componente transiente e outra estacionária. Para assegurarmos de que a medida não representa fenômeno transiente, a fotocorrente, em função do comprimento de onda, foi observada usando técnicas d.c.. Dos resultados, podemos afirmar que este espectro vem de um fenômeno estacionário e tem o mesmo sinal que a fotocorrente observada com luz de energia  $h\nu > E_G$  (isto é, estas fotocorrentes são anódicas). As eficiências quânticas típicas para este processo de excitação, com luz de energia  $h\nu < E_G$ , são  $\leq 10^{-5}$ .

Convém notar, que estas fotocorrentes ocorrem sob polarização anódica, que é o intervalo normal de potencial para operação de fotoanodos em uma célula fotoeletroquímica. Isto se contrapõe à fotoresposta que observamos no  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SrTiO}_3$  em polarizações catódicas, conforme foi relatado no capítulo anterior, e que foi explicada como um efeito fototérmico (5). Examinamos o comportamento dessas fotocorrentes em função do potencial do eletrodo semicondutor, e os resultados são ilustrados nas Figs. 8.3 e 8.4 para o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{SrTiO}_3$ , respectivamente. O comportamento é idêntico àquele observado para iluminação de energia logo acima da banda proibida. Este resultado constituiu uma primeira sugestão de que aquilo que estamos observando provém de um processo de "bulk" e não da excitação de estados de superfície.

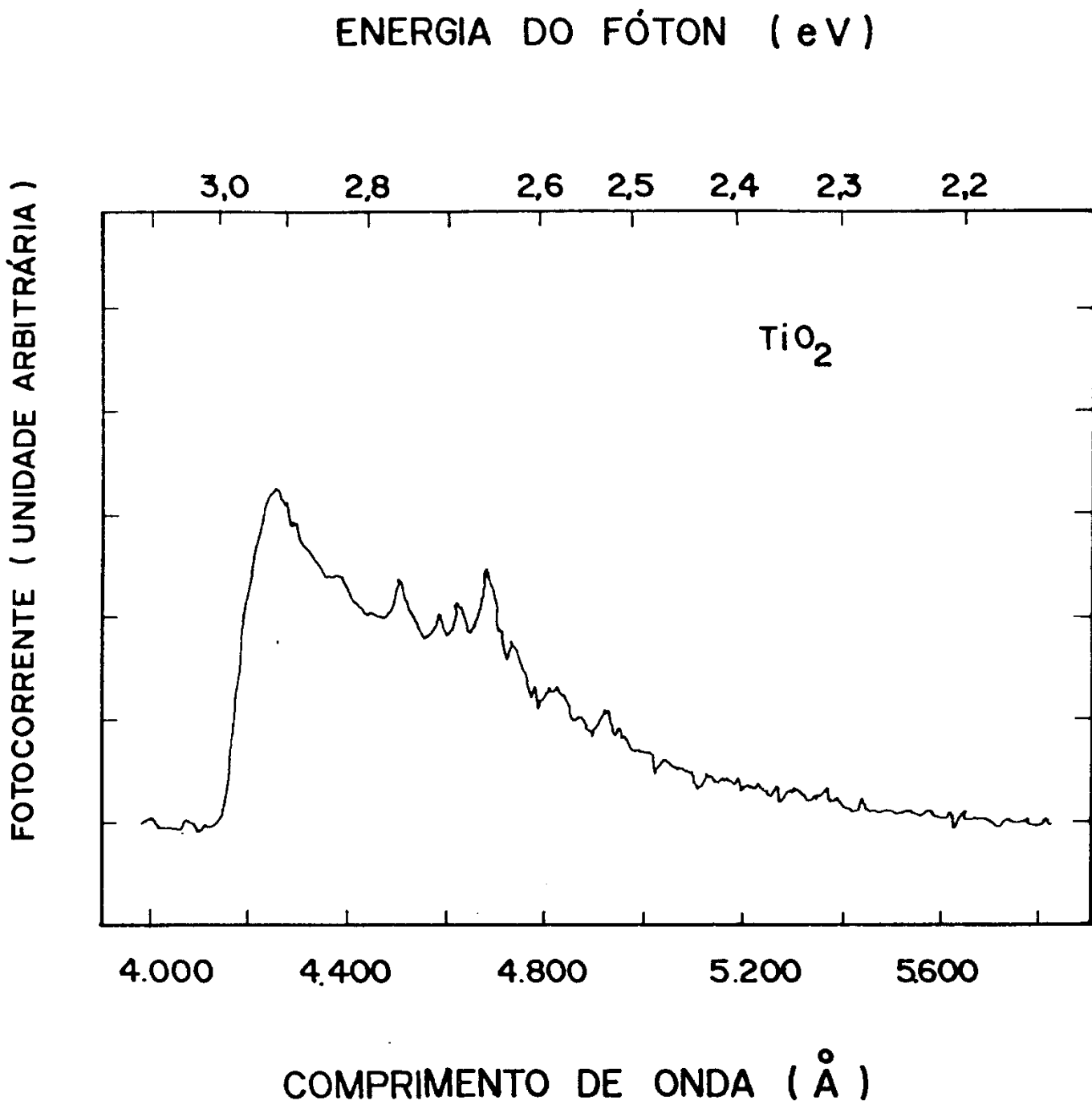


Fig. 8.1- A fotoresposta para luz de energia  $h\nu < E_G$  de um eletrodo de TiO<sub>2</sub> (amostra IIC05) em KOH 1M, polarizado em OV vs. ESC. A supressão da resposta para curtos comprimentos de onda é devido à ação do filtro ótico que corta a luz com energia  $h\nu \geq E_G$ , proveniente da fonte.

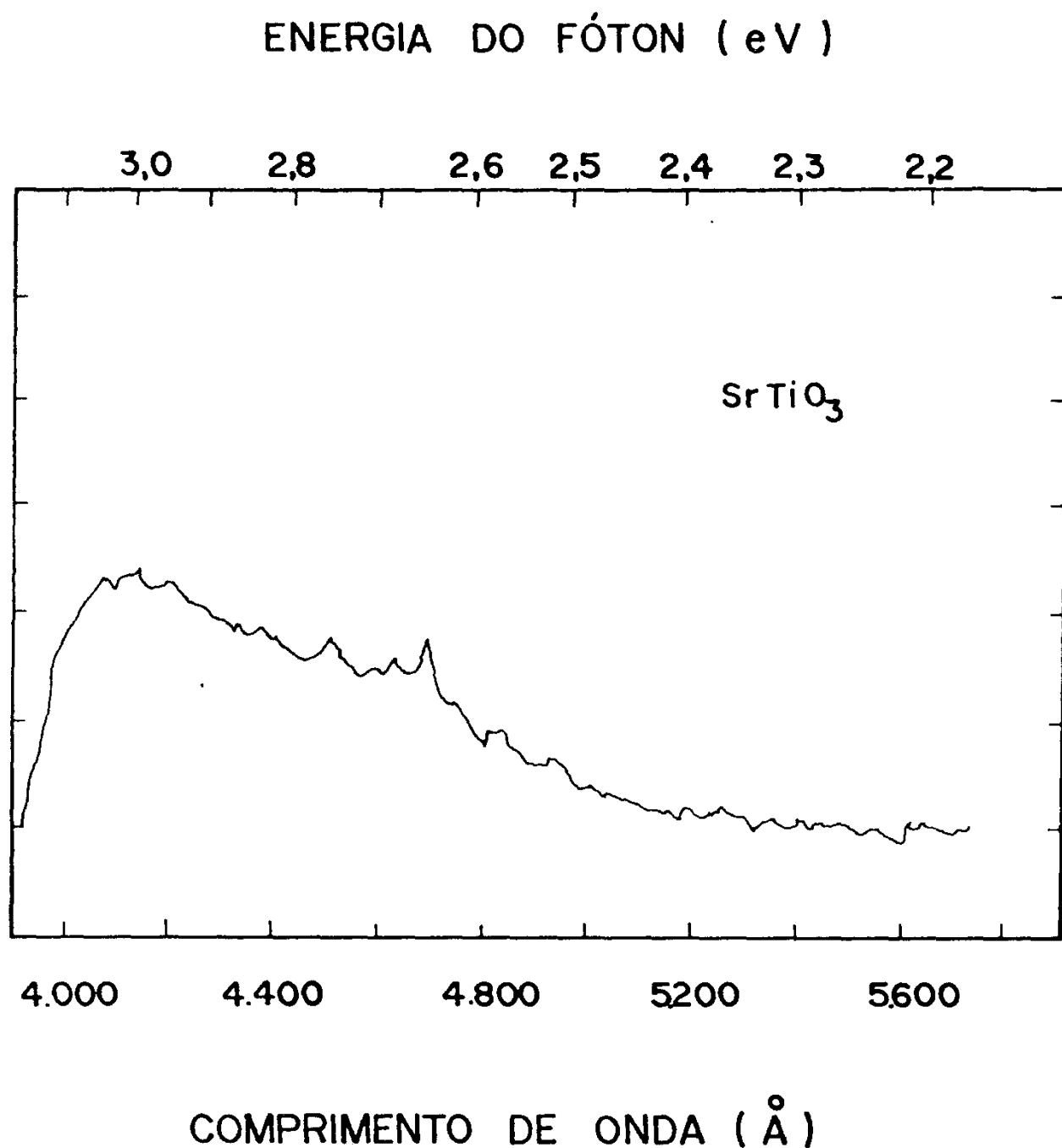


Fig. 8.2- A fotoresposta para luz de energia  $h\nu < E_G$  de um eletrodo de SrTiO<sub>3</sub> (amostra 01) em KOH 1M, polarizado em -0,14V vs. ESC. A supressão da resposta em curtos comprimentos de onda é devido ao filtro ótico que corta a luz de energia  $h\nu \geq E_G$ , proveniente da fonte.

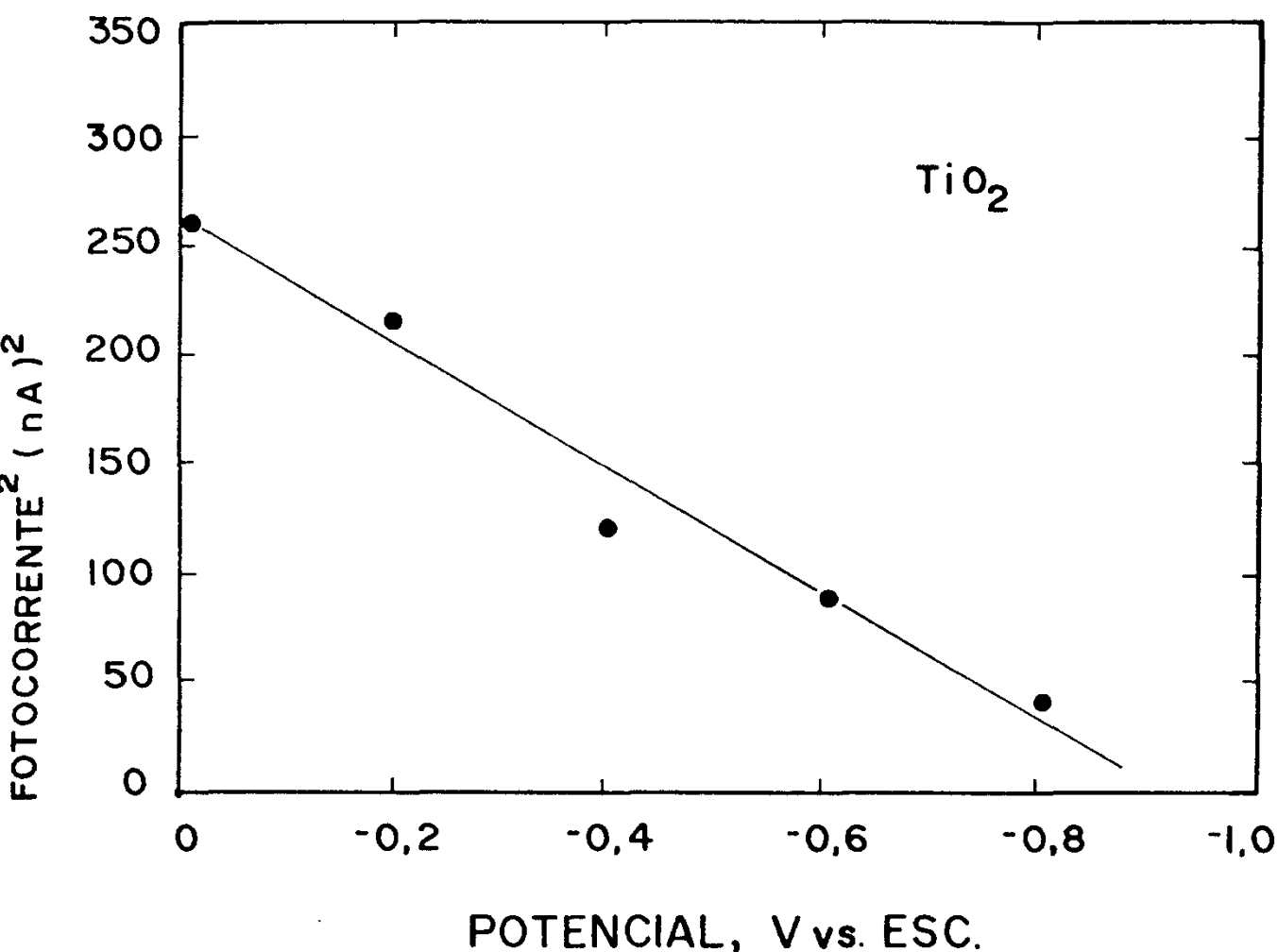
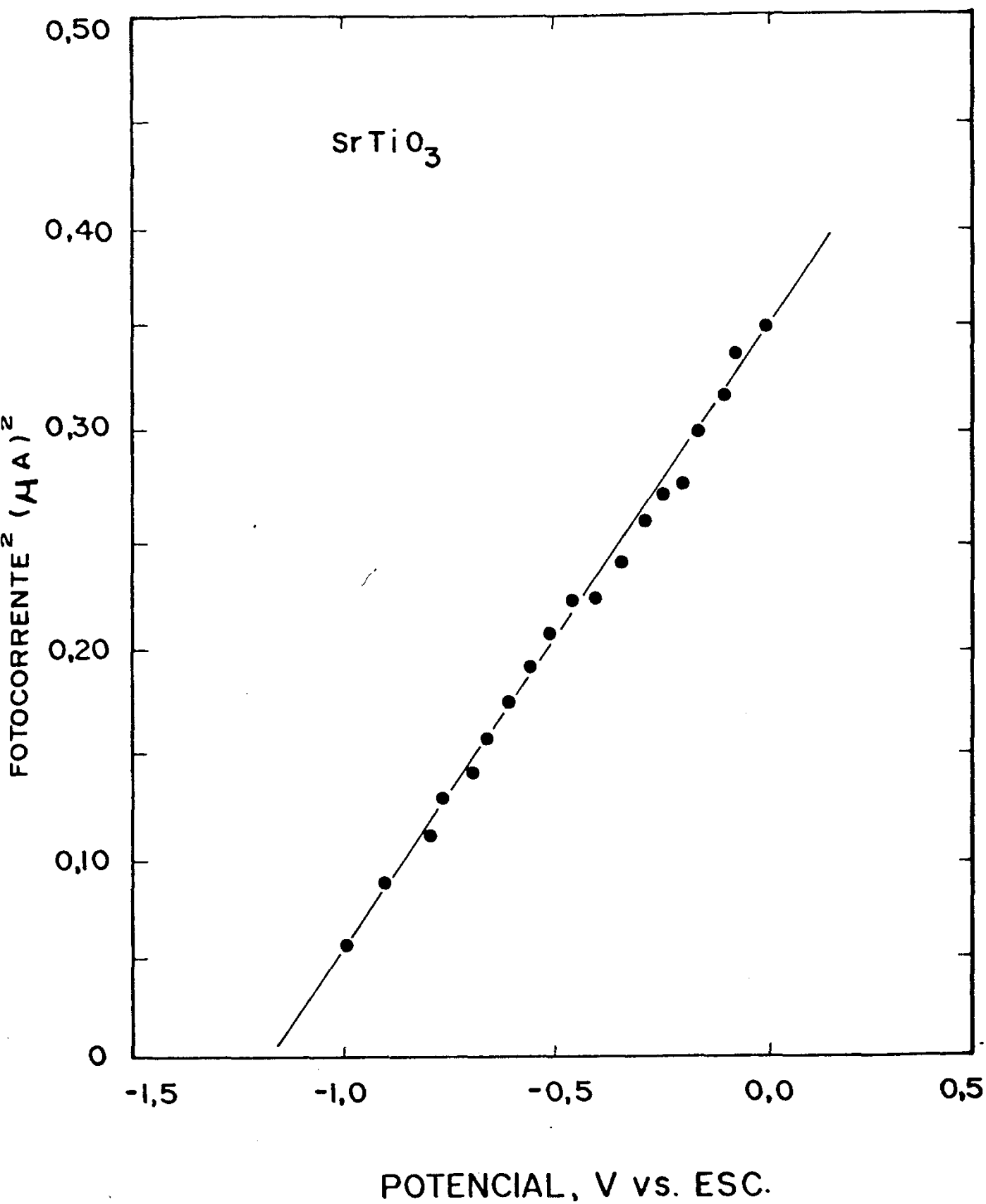


Fig. 8.3- O quadrado da fotocorrente em função do potencial para o  $\text{TiO}_2$  em KOH 1M, iluminado com luz de energia  $h\nu < E_G$  ( $h\nu = 2,95 \text{ eV}$ ). Note que a fotocorrente desaparece no potencial de banda plana.

Fig. 8.4- O quadrado da fotocorrente em função do potencial para o  $\text{SrTiO}_3$  em KOH 1M, iluminado com luz de energia  $h\nu < E_G$ . Foi usado a linha  $\lambda = 4880 \text{ \AA}$  ( $h\nu = 2,54 \text{ EV}$ ) de um laser de Argônio em 100 mW de intensidade. Note que a fotocorrente desaparece no potencial de banda plana.



Durante a exploração da fotoresposta com luz de energia  $h\nu < E_G$ , variamos a intensidade da luz incidente, que é um parâmetro muito útil para compreensão do fenômeno. Os resultados obtidos para o  $TiO_2$ , usando nossa fonte normal de luz (com lâmpada de Xe, etc.) e filtros neutros de densidade ótica variável, são mostrados na Fig. 8.5. Dentro do erro experimental, a fotocorrente depende linearmente da intensidade luminosa. Para examinar o comportamento dessas fotocorrentes em maiores intensidades luminosas, usamos a linha  $\lambda = 4880 \text{ \AA}$  ( $h\nu = 2,54 \text{ eV}$ ) de um laser de Argônio. Na Fig. 8.6, são mostrados os resultados para o  $SrTiO_3$  num gráfico log-log. Nota-se uma relação linear em três ordens de grandeza da fotocorrente e nenhuma saturação desta para densidades de potências até  $200 \text{ mW/cm}^2$ .

Outras variáveis foram examinadas para verificar seu efeito sobre a fotoresposta à luz de  $h\nu < E_G$ . Além dos dados já mostrados, e que foram tomados em solução de KOH 1M, vários outros eletrólitos foram usados, de modo a abranger o intervalo completo de pH, desde ácido forte a base forte. A variação de pH não apresentou qualquer efeito significativo, a não ser a variação na dependência do potencial, em consequência do deslocamento do potencial de banda plana. Os eletrólitos foram saturados com vários gases, incluindo  $O_2$ ,  $N_2$  e Ar. Contudo, não observamos nenhuma variação na fotoresposta com luz de  $h\nu < E_G$ . A temperatura da célula fotoeletroquímica foi aumentada de  $30^\circ\text{C}$  acima da temperatura ambiente, mas nenhum efeito foi observado sobre a fotoresposta.

O problema que temos a resolver, frente a estes resultados, é sobre a origem da fotoresposta com luz de  $h\nu < E_G$ : se ela é um efeito de "bulk" ou de superfície, e qual o mecanismo responsável por este processo.



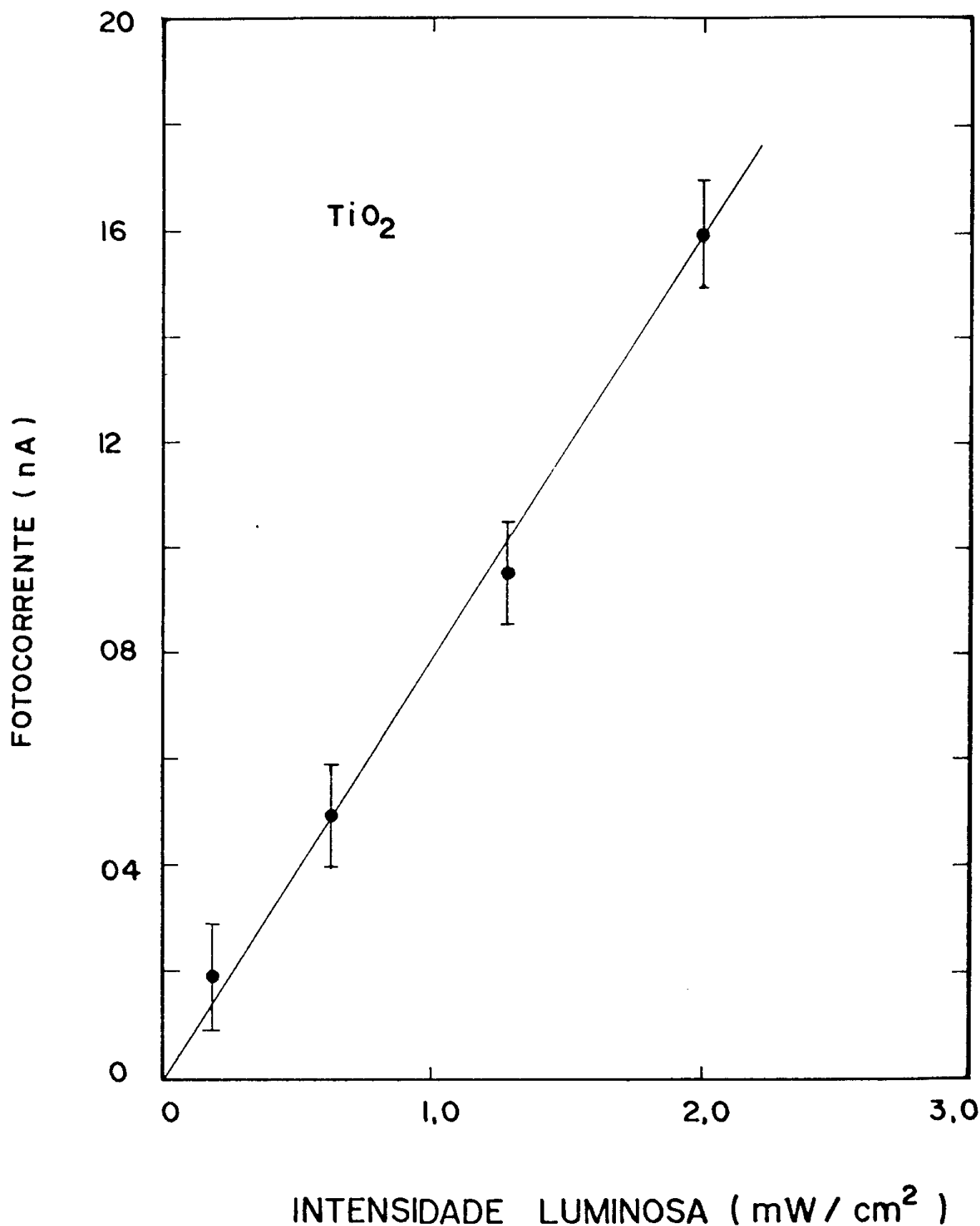
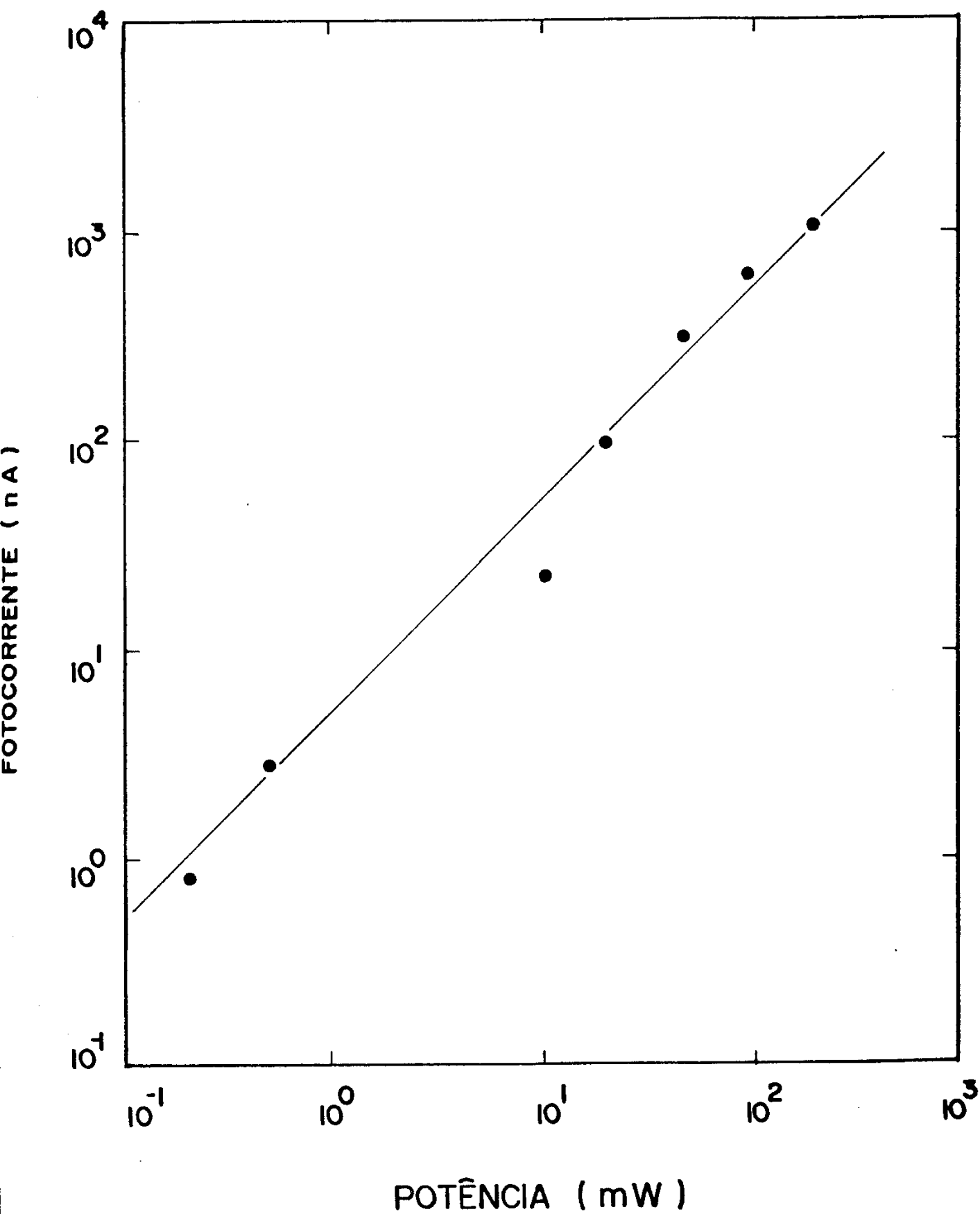


Fig.8.5- Relação linear entre a intensidade da luz incidente e a fotocorrente do  $\text{TiO}_2$  em  $\text{KOH}$  1M, iluminado com luz de energia  $h\nu < E_G$ . O eletrodo foi polarizado em 0V vs. ESC e a energia do feixe luminoso estava logo abaixo da energia da banda proibida ( $h\nu = 2,95$  eV).

Fig. 8.6- A relação linear mostrada num gráfico log-log entre a intensidade da luz incidente e a fotocorrente do  $\text{SrTiO}_3$  em KOH 1M, iluminado com luz de energia  $h\nu < E_G$ . O eletrodo foi polarizado em OV vs. ESC e usou-se a linha  $\lambda = 4880 \text{ \AA}$  ( $h\nu = 2,54 \text{ eV}$ ) de uma laser de Argônio. A linha sólida mostra comportamento linear sobre três ordens de grandeza da corrente para potências maior que  $200 \text{ mW/cm}^2$ .



### 8.3 - Discussão

A pista verdadeiramente importante sobre a natureza da fotoresposta com luz de  $h\nu < E_G$ , provém do comportamento do potencial. As Figs. 8.3 e 8.4 mostram que o quadrado da fotocorrente depende linearmente do potencial, e extrapola a um valor zero no potencial da banda plana. Uma análise da junção tipo Schottky na interface semiconductor/eletrolito, como foi feita na seção 5.3, mostra que a fotocorrente é linearmente dependente da espessura da camada de depleção, através das Eqs. (4.46) e (4.38), que reescrevemos abaixo:

$$J^2 \approx [q(1-R) I_0 \alpha L_0]^2 (V - V_{BP}) \quad (8.1)$$

$$L = L_0 (V - V_{BP})^{1/2}, \quad (8.2)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da luz incidente,  $R$  é a refletividade do eletrodo semiconductor,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção ótica,  $L$  é a largura da camada de depleção,  $V$  é o potencial aplicado,  $V_{BP}$  é o potencial de banda plana, e  $L_0$  é uma constante que depende das propriedades do semiconductor. Esperamos, portanto, que para um processo de "bulk", que ocorra uniformemente em toda a região da camada de depleção, a fotocorrente dependa linearmente do potencial aplicado e tenda a zero no potencial de banda plana. Este resultado mostra então, que a fotoresposta com luz de energia  $h\nu < E_G$ , observada, é um fenômeno de "bulk", que está ocorrendo do começo ao fim da camada de depleção. Para excitação de estados de superfície, não esperaríamos esta dependência do quadrado da fotocorrente com o potencial. Desta forma, a dependência da fotocorrente com o potencial constitui um meio para se distinguir entre processos de excitação de estados de "bulk" e processos de excitação de estados de superfície.

A próxima questão a responder é sobre a natureza do processo de excitação de "bulk", e se é possível construir um modelo consistente que possa explicar a dependência da fotoresposta com o comprimento de onda e intensidade da luz. Considerando que a fotocorrente é um efeito d.c., assumimos que a resposta com luz de  $h\nu < E_g$ , envolve um processo de dois passos como aquele mostrado na Fig. 8.7. Isto parece ser necessário, uma vez que é difícil admitir suficiente condução por níveis de impureza, capaz de manter as fotocorrentes relativamente grandes, que foram observadas com a forte luz de um laser, sem a ocorrência de efeitos de saturação. A outra possibilidade seria um processo de dois passos, no qual um deles seria um processo assistido termicamente. Porém, sob estas condições, é improvável que ocorresse a relação linear entre a fotocorrente e a intensidade luminosa mostrada na Fig. 8.6. Além disso, não foi observada nenhuma dependência da fotocorrente com a temperatura. Desta forma, acreditamos que o mecanismo de excitação seja um processo de dois passos, onde ambos os passos são foto-excitações, e o estado intermediário é uma impureza ou um defeito, que ocupa uma posição no intervalo da banda proibida.

Para um processo de excitação de dois fótons, onde não existe nenhum estado real intermediário, haveria uma dependência quadrática da fotocorrente com a intensidade luminosa. Contudo, para um processo de dois fótons com um estado intermediário real, pode-se mostrar que a taxa efetiva de transição é dada por

$$W_{EF} = \frac{W_{12} \cdot W_{23}}{W_{12} + W_{23}} \quad (8.3)$$

onde  $W_{12}$  é a taxa de transição da banda de valência para o estado intermediário e  $W_{23}$  é a taxa de transição de estado intermediário para a banda de condução. Como  $W_{12}$  e  $W_{23}$  dependem linearmente da

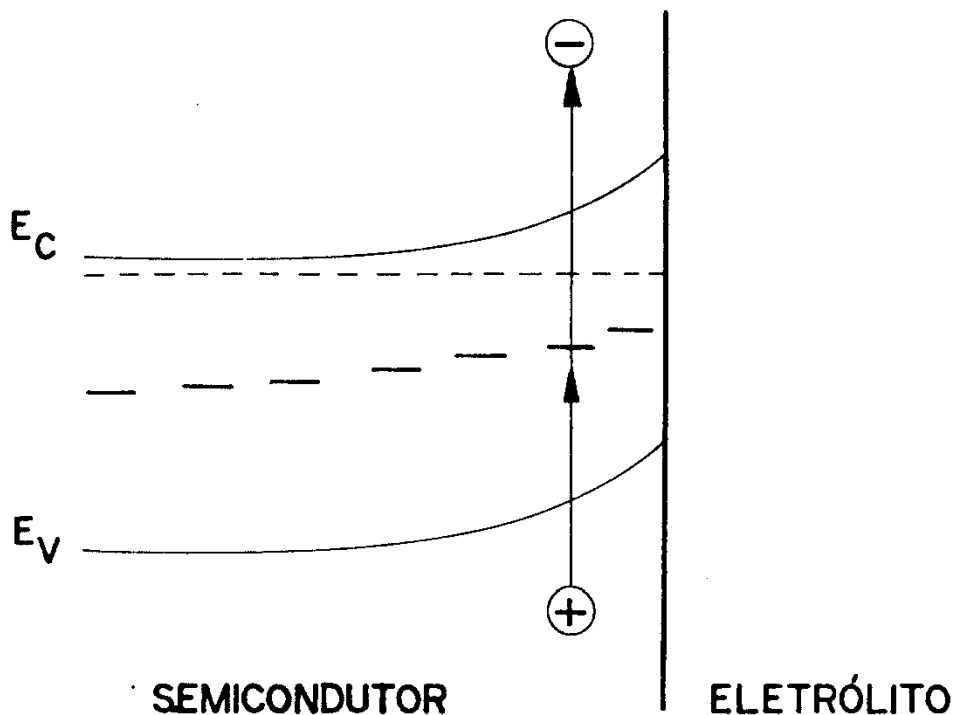


Fig. 8.7- Diagrama de energia mostrando o modelo imaginado para explicar a fotoresposta a luz de energia  $h\nu < E_G$  do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SrTiO}_3$ . Dependendo do exemplo particular, pode haver uma distribuição de estados no meio do gap.

intensidade da luz, então  $W_{EF}$  também dependerá linearmente da in tensidade da luz. Este modelo ignora, é claro, a relaxação dos elétrons fotoexcitados. Entretanto, como ele explica a dependên cia linear da fotocorrente com a intensidade luminosa, isto parece justificado.

A dependência espectral da fotoresposta com luz de energia  $h\nu < E_G$  é algo mais difícil de explicar do que a dependên cia com a intensidade luminosa, uma vez que uma série de fatores, tais como os elementos da matriz de transição e a distribuição de energia dos estados intermediários, não são conhecidos. Assim sendo, vamos supor um aceitável modelo simplificado, para que possamos examinar as características gerais do comportamento que de ve ser esperado. Seguindo argumentos usados na discussão da absorção ótica em semicondutores (6), vamos supor que as bandas de va lência e condução são parabólicas e que o elemento da matriz de tansição é independente da energia do fóton. Outrossim, consideran do que as transições interbandas do  $TiO_2$  e do  $SrTiO_3$  são indire tas (7), como já foi mostrado neste trabalho, suporemos que o mo mentum  $k$  não é conservado. Em primeiro lugar, para examinar a de pendência espectral da fotoexcitação, vamos usar argumentos de den sidade de estados. A taxa ou velocidade de transição efetiva é da da, então, por:

$$W_{EF}(h\nu) = \int_{-(h\nu - E_G/2)}^{(h\nu - E_G/2)} f(x) W_{EF}(x, h\nu) dx \quad , \quad (8.4)$$

onde  $x$  é a energia do estado intermediário, mostrado na Fig.8.7 , medido a partir do centro da banda proibida, e  $f(x)$  é a energia desses estados no intervalo de energia da banda proibida. Os limi tes da integral asseguram a conservação da energia no processo de excitação. As taxas de

transição individuais neste processo de dois passos, podem ser es  
critas como:

$$W_{12} = M_{12} (h\nu - E_G/2 - x)^{1/2} \quad (8.5)$$

$$W_{23} = M_{23} (h\nu - E_G/2 + x)^{1/2} \quad (8.6)$$

onde  $M_{12}$  e  $M_{23}$  são constantes que incluem os elementos da matriz de transição, e outros fatores independentes de  $x$  e  $h\nu$ . Se usar  
mos o valor pleno da taxa de transição efetiva, dado pela Eq (8.3), a integral, embora simples para ser calculada numericamente, não exibirá, claramente, as características qualitativas do modelo. Assim, vamos simplificar, supondo  $W_{12} \ll W_{23}$ . Uma vez que  $M_{12} \approx M_{23}$ , esta suposição será razoável se os estados na banda proibida estiverem localizados numa posição mais próxima da banda de condução do que da banda de valência. Neste caso, a taxa efetiva de transição, dada pela Eq. (8.4), pode ser escrita como

$$W_{EF}(h\nu) = M_{12} \int_{-(h\nu - E_G/2)}^{(h\nu - E_G/2)} f(x) (h\nu - E_G/2 - x)^{1/2} dx \quad (8.7)$$

Para sermos consistentes com a aproximação feita acima, suporemos que existe uma distribuição contínua e uniforme de estados na banda proibida, os quais se estendem até uma energia  $E_0$  abaixo do fundo da banda de condução. Isto limita a integral na Eq. (8.7), de modo que teremos:

$$W_{EF}(h\nu) \approx M_{12} \int_{(E_G/2 - E_0)}^{(h\nu - E_G/2)} (h\nu - E_G/2 - x)^{1/2} dx \quad (8.8)$$



Portanto, neste modelo simplificado, a taxa de transição efetiva é dada por:

$$W_{EF}(h\nu) \approx \frac{2}{3} M_{12} [h\nu - (E_G - E_0)]^{3/2} \quad (8.9)$$

Diante da dependência de  $W_{EF}$  com  $h\nu^{3/2}$ , dado pela Eq.(8.9), vemos que a eficiência quântica, elevada à potência 2/3, precisa ser linear com a energia do fóton. A interseção,  $(E_G - E_0)$ , define a borda da distribuição dos estados de "bulk". No outro extremo, onde um contínuo de estados, localizados na banda proibida, se estendem desde a banda de valência até uma energia  $E_0$  acima da banda de valência, teremos  $W_{12} \gg W_{23}$ . Se a integração de Eq.(8.4) é feita, agora, neste limite, o resultado é o mesmo da Eq.(8.9), exceto que  $M_{12}$  é substituído por  $M_{23}$ . Um único estado discreto dominante, de energia  $E_0$ , na banda proibida, daria a seguinte taxa de transição efetiva:

$$W_{EF}(h\nu) \approx [h\nu - (E_G - E_0)]^{1/2}, \quad (8.10)$$

que apresenta uma dependência com a raiz quadrada da energia do fóton. Naturalmente, distribuições mais complexas, dos estados intermediários  $f(x)$ , resultaria em outras formas para a taxa de transição efetiva,  $W_{EF}(h\nu)$ .

Embora o modelo apresentado seja, é claro, excessivamente simplificado, é instrutivo compará-lo com os dados que temos para o  $TiO_2$  e o  $SrTiO_3$ . As Figs. 8.8 e 8.9 mostram gráficos de eficiência quântica elevada à potência 2/3 ( $\eta^{2/3}$ ) contra a energia do fóton, para o  $TiO_2$  e o  $SrTiO_3$ , respectivamente. A razoável dependência linear exibida pelos dados, sugerem que o modelo com um contínuo de estados na banda proibida, se estendendo desde o fundo da banda de condução até uma energia  $E_0$ , não é uma

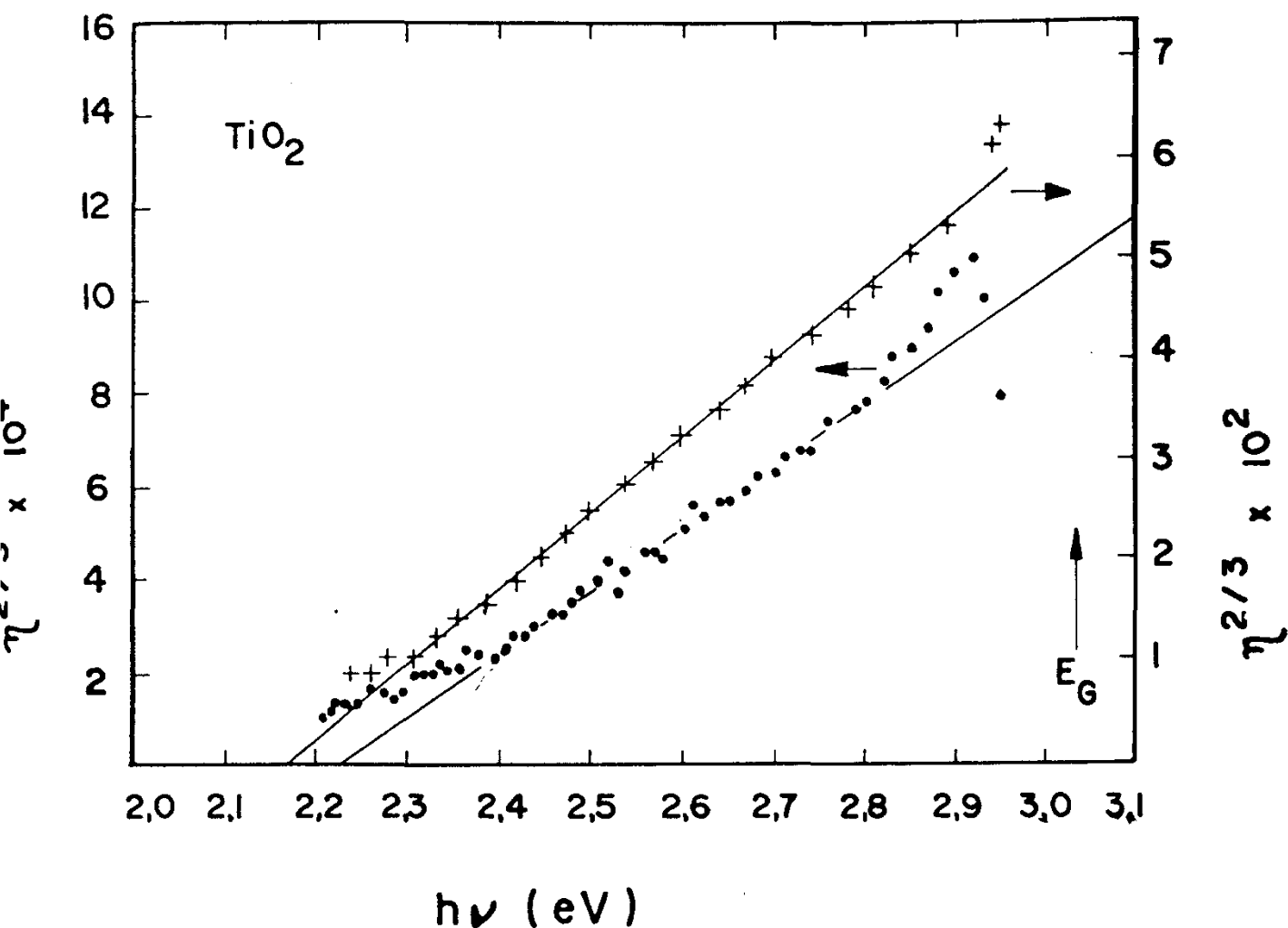


Fig. 8.8- Eficiência quântica elevada à potência 2/3 versus energia do fóton. Os pontos são para os dados do  $\text{TiO}_2$  não dopado da Fig.1. As cruzes são para o  $\text{TiO}_2$  dopado com Cr e foram tomados da referência 9. A linha reta é esperada pelo modelo discutido no texto.

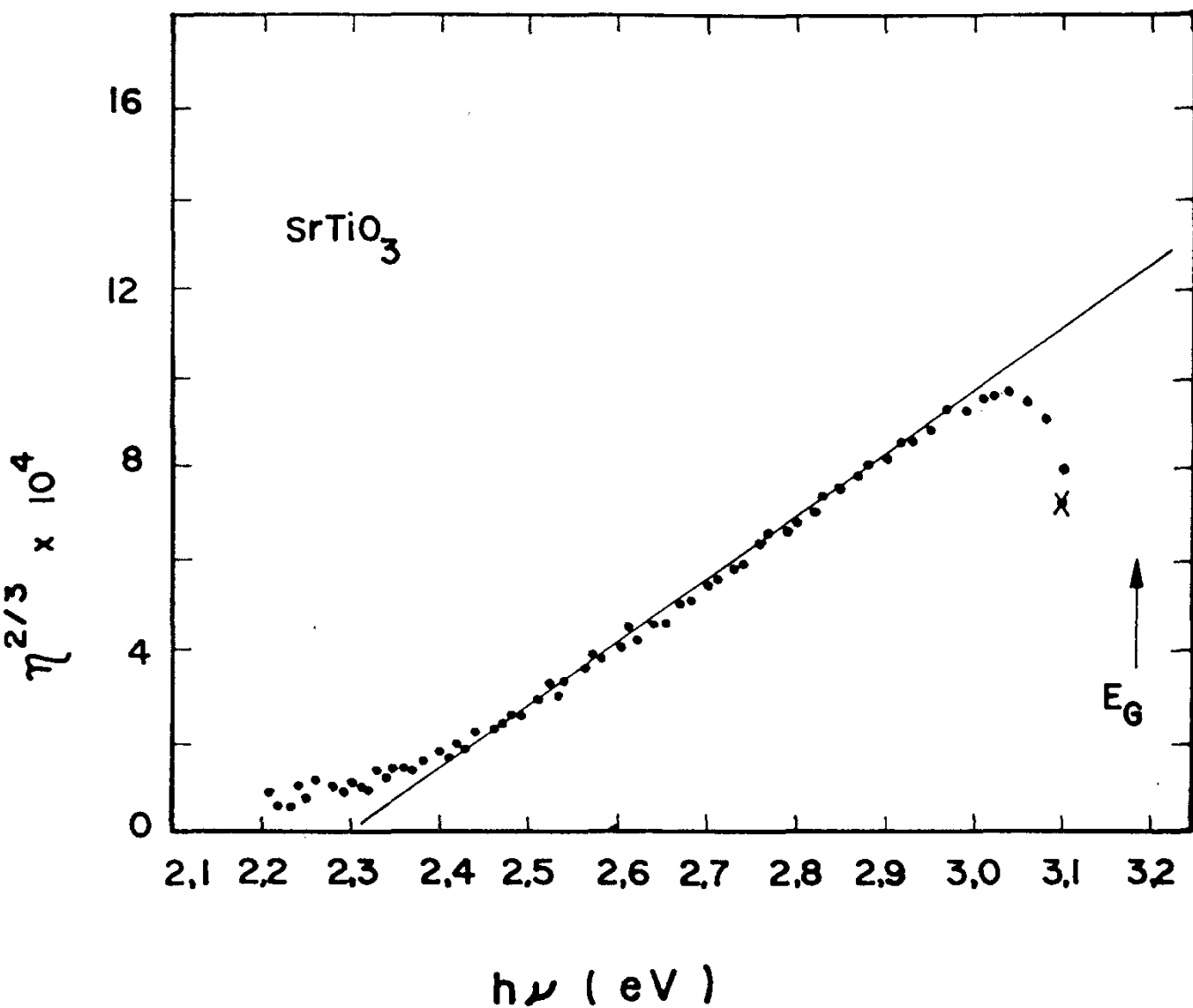


Fig. 8.9- Eficiência quântica elevada à potência  $2/3$  versus energia do fóton para os dados do  $\text{SrTiO}_3$  mostrados na Fig. 8.3. A linha reta é esperada pelo modelo discutido no texto.

despropositada descrição para os dados. A priori, não existe uma razão para supor que os estados existentes na banda proibida se estendam abaixo da banda de condução, ao invés de acima da banda de valência. No entanto, uma distribuição de defeitos, relacionados com armadilhas rasas, e que se estendem até  $\sim 0,8\text{eV}$  abaixo do fundo da banda de condução, fora observado (8) no  $\text{TiO}_2$ . O valor de  $0,8\text{eV}$  concorda muito bem com a energia  $E_i$  mostrada na Fig.8.8. A semelhança nas propriedades físicas e químicas do  $\text{TiO}_2$  e do  $\text{SrTiO}_3$ , sugerem que um comportamento semelhante pode ser admitido para o  $\text{SrTiO}_3$ . Os pontos dos dados, que se encontram abaixo de  $2,4\text{eV}$  e aparecem como resíduo do comportamento linear, são devidos ao nível de ruído e à pobre localização da linha, tomada como nível zero de fotocorrente. O pico exibido em torno de  $2,9\text{eV}$  poderia vir de uma distribuição não uniforme de estados na banda proibida. Esta é uma região que necessita de posterior exploração

Infelizmente, o modelo descrito acima não é único. Pode-se obter a mesma dependência com a energia do fóton, supondo o modelo de dois passos com um único estado intermediário discreto, localizado numa energia  $E_0$  relativo à borda de uma banda, e que cada transição é uma transição direta proibida (6). Este modelo levaria à mesma dependência de  $W_{\text{EF}}$  com a potência  $3/2$  da energia do fóton. Contudo, a conhecida distribuição de estados na banda proibida (8) favorece nosso modelo inicial para interpretação dos dados.

A dopagem intencional do  $\text{TiO}_2$  para estender a fotoresposta a energias abaixo de  $E_G$ , fora examinada por Gosh e Maruska(9). Os resultados mostraram alguma promessa. Contudo, o mecanismo para este efeito não fora bem definido. Na Fig.8.8, ao lado dos dados para o  $\text{TiO}_2$  não dopado, mostramos a fotoresposta observada para o  $\text{TiO}_2$  dopado com Cr(9), num gráfico de  $\eta^{2/3}$  versus  $\nu$ . Surpreendentemente, verifica-se uma dependência linear, e a inter

seção ocorre num valor de energia semelhante ao encontrado em nos sas amostras de  $\text{TiO}_2$  não dopado. A fotoresposta, entretanto, é mui to mais forte. Este resultado sugere, então, uma semelhança no me canismo para a amostra de  $\text{TiO}_2$  dopado com Cr e aquela não-dopada. Uma vez que o valor de  $E_i$ , mostrado na Fig.8.8 não pa-rece correlacionar com a posição do nível aceitador Cr, no  $\text{TiO}_2$  (9), nós gostaríamos de propor uma outra interpretação destes dados. A dopagem substitucional do  $\text{TiO}_2$  com Cr requer a geração de defeitos de com pensação de carga. Sugerimos que este mesmo tipo de defeitos seja responsável pela resposta à luz de energia  $h\nu < E_G$ , obser vada em ambas as amostras de  $\text{TiO}_2$ : a dopada com Cr e a não-dopada. Outrossim, o modelo de dois passos, sugerido por nós, é aplicável às duas espécies de amostra. Esta interpretação explicaria a depen dência espectral dos dados, assim como a lei de potência e a in terseção, além de dispensar a exigência de uma significante banda de condução de impurezas nessas amostras.

## 9- FOTOCÉLULAS ELETROQUÍMICAS COM ELETRODOS DE $\text{TiO}_2$ e $\text{BaTiO}_3$

### 9.1- Introdução

Este capítulo apresenta, brevemente, alguns resultados sobre fotocélulas eletroquímicas ou CFE, incluindo, principalmente, seu funcionamento no modo fotogalvânico (conversão de energia ótica em energia elétrica). Tais células são conhecidas como "células fotovoltaicas molhadas". Examinamos a eficiência de conversão,  $\eta_c$ , para células de  $\text{TiO}_2$  sintéticas e  $\text{TiO}_2$  natural policristalino, e sugerimos algumas modificações com relação aos eletrodos e sua disposição geométrica, a fim de melhorar a eficiência. Examinamos também as características de uma célula fotoeletroquímica com eletrodo de  $\text{BaTiO}_3$ , tanto no modo fotoeletrolítico como no modo fotogalvânico. É mostrado que a fotoeletrólise da água com eletrodo de  $\text{BaTiO}_3$  pode ocorrer sem o auxílio de uma polarização externa.

### 9.2- Resultados para o $\text{TiO}_2$

Na Fig. 9.1 são mostradas as características de tensão, corrente e potência, de uma célula fotovoltaica molhada com eletrodo de monocristal de  $\text{TiO}_2$  sintético (amostra II C 04), em função da resistência de carga,  $R$ , variada no circuito externo. Essa amostra teve um tratamento de superfície do tipo I (veja Cap. 5) e o eletrólito usado foi  $\text{NaOH}$  1M em equilíbrio com o ar. A disposição geométrica dos eletrodos desta célula foi o mesmo usado em todas as nossas experiências anteriores, conforme foi mostrado na Fig. 5.4. O eletrodo semicondutor foi iluminado com luz monocromática ( $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ ) de intensidade  $I_0 = 10 \text{ mW/cm}^2$ . Das curvas  $I \times R$

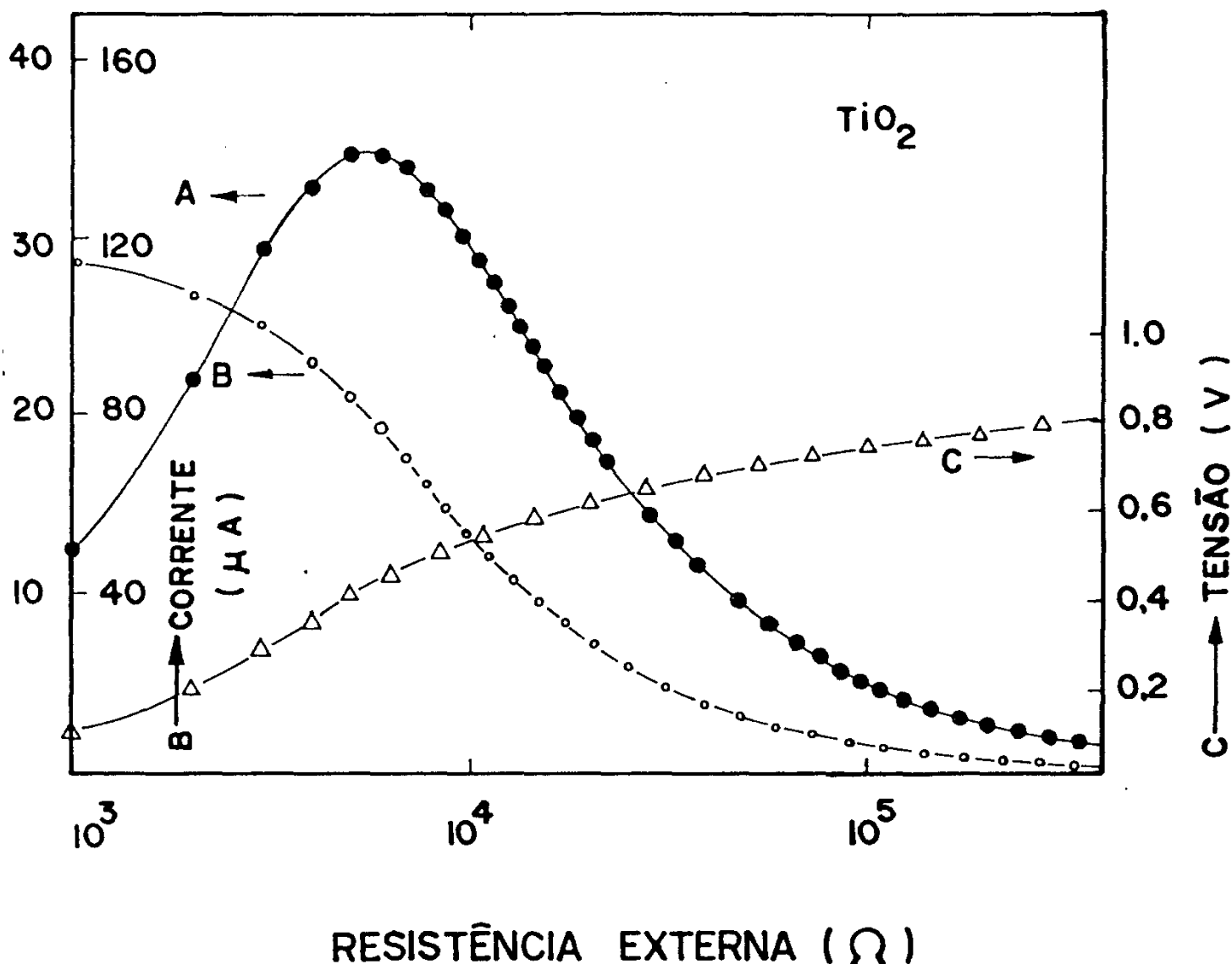


Fig.9.1- Tensão (V), corrente (I) e potência (P) da célula fotovoltaica molhada n-TiO<sub>2</sub>/NaOH 1M/Pt, (amostra IIC04), em função da resistência de carga. O anodo foi iluminado com luz monocromática ( $\lambda = 3650\text{\AA}$ ) de  $10 \text{ mW/cm}^2$  de intensidade. O eletrólito foi mantido em equilíbrio com o ar. Área útil do eletrodo semiconductor:  $0,17 \text{ cm}^2$ .

e  $V \times R$  traçamos a característica  $I - V$  da célula, a qual é mostrada na Fig. 9.2. Dos gráficos  $I - V$  vs. ESC dos eletrodos desta célula, obtidos potenciostaticamente sob as mesmas condições de iluminação, traçamos também a característica  $I - V$  da célula, que coincidiu com aquela ilustrada na Fig. 9.2.

Medimos também as características de tensão, corrente e potência em função da resistência externa de carga, para uma célula fotovoltaica molhada com eletrodo de  $TiO_2$  natural policristalino (amostra RN 0104). Esta amostra recebeu o mesmo tratamento de superfície da amostra de  $TiO_2$  sintético, acima mencionado. O eletrólito usado também foi NaOH 1M em equilíbrio com o ar. A iluminação do eletrodo semiconductor foi feita com luz policromática de intensidade  $I_0 \sim 80mW/cm^2$ . As características dessa célula também foram medidas sob irradiação com luz solar de um dia claro do mês de março de 1980 (14 horas). A intensidade luminosa medida foi  $I_{SOLAR} = 77mW/cm^2$ . Na TABELA 9.1 são apresentados os parâmetros característicos dessas células sob as várias condições de iluminação.

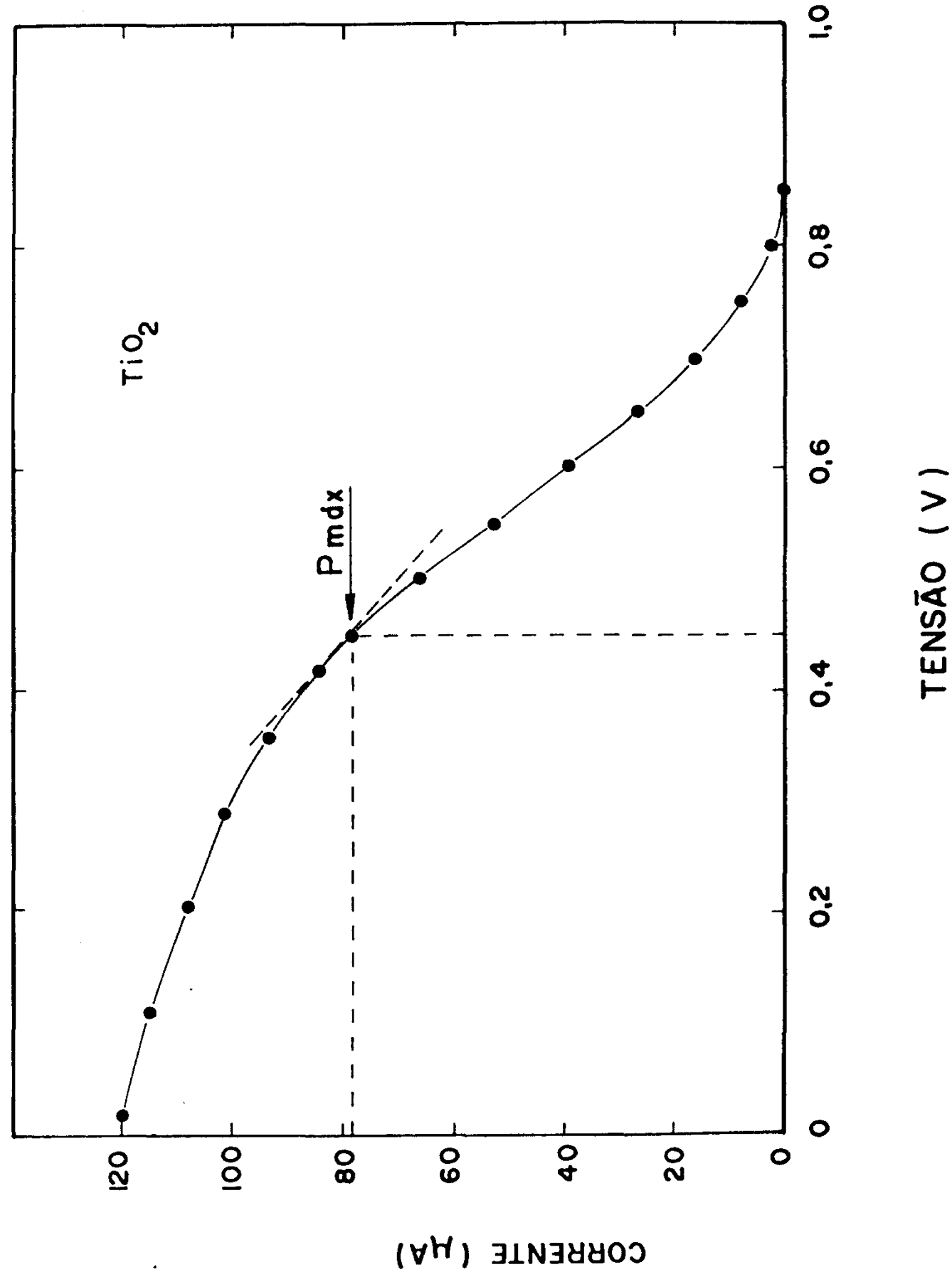
TABELA 9.1

Parâmetros característicos de células fotovoltaicas molhadas com eletrodos de  $TiO_2$ .  $V_{ca}$  é a tensão de circuito aberto;  $I_{cc}$  é a corrente de curto circuito;  $\eta_c$  é a eficiência de conversão na potência máxima e FF é o fator de forma.

Amostra	Feixe luminoso	Intens.luminosa ( $mW/cm^2$ )	$V_{ca}$ (V)	$I_{cc}$ ( $mA/cm^2$ )	$\eta_c$ (%)	FF
II C 04 (MS)	$\lambda = 3650 \text{ \AA}^0$ (lamp.Hg)	10	0,85	0,70	2,2	0,34
RN 0104 (PN)	Policromático (lamp.Hg)	80	0,70	0,75	0,15	0,23
	Policromático (SOL)	77	0,43	0,25	0,004	0,22



Fig. 9.2- Característica I-V da célula fotovoltaica molhada  $n\text{-TiO}_2/\text{NaOH } 1\text{M}/\text{Pt}$ , obtida das curvas  $I \times R$  e  $V \times R$  da Fig. 9.1. Área útil do eletrodo semiconductor :  $0,17\text{cm}^2$ .



### 9.3- Resultados para o BaTiO<sub>3</sub>

Uma célula fotoeletroquímica com eletrodo de BaTiO<sub>3</sub> também foi examinada em ambos os modos de operação: no modo fotoeletrolítico, em que o eletrólito (NaOH 1M) foi desoxigenado no compartimento da platina, e no modo fotogalvânico, em que o eletrólito (NaOH 1M) foi deixado em equilíbrio com o ar. Na Fig. 9.3 são mostradas as características I - V vs. ESC do semicondutor e da platina para a célula funcionando no modo fotoeletrolítico. As curvas foram tiradas potenciostaticamente, com o eletrodo semicondutor iluminado por luz monocromática ( $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ ) de intensidade  $\sim 10 \text{ mW/cm}^2$ . Curvas do mesmo estilo, para a célula funcionando no modo fotogalvânico, são mostradas na Fig. 9.4. A partir das curvas da Fig. 9.3, foi obtida a característica I-V<sub>EF</sub> e I-V<sub>AP</sub> da célula fotoeletrolítica, mostrada na Fig. 9.5. A característica I-V da célula fotovoltaica molhada, mostrada na Fig. 9.6, foi obtida a partir das curvas da Fig. 9.4.

Os parâmetros característicos da CFE de BaTiO<sub>3</sub>, determinados a partir das Figs. 9.5 e 9.6, são os seguintes:

<u>Modo Fotoeletrolítico</u>	<u>Modo Fotogalvânico</u>
$V_{AP(P_{\max})} = 0,23 \text{ V}$	$V_{ca} = 1,15 \text{ V}$
$I_{cc} = 0,11 \text{ mA/cm}^2$	$I_{cc} = 0,22 \text{ mA/cm}^2$
$V_{ca} = 0,27 \text{ V}$	$\eta_c \approx 1\%$
$\eta_c = 2,5\%$	$F.F. = 0,41$
$F.F. = 0,45$	

Medimos também, para esta mesma célula, as caracte

- 9.3- Características I-V dos eletrodos de uma célula fotoeletrolítica n-BaTiO<sub>3</sub>/NaOH 1M/Pt (amostra BaTiO<sub>3</sub> 01). O anodo foi iluminado com luz monocromática ( $\lambda = 3650\text{\AA}$ ) de intensidade  $10 \text{ mW/cm}^2$ . O eletrólito do compartimento da Pt foi desoxigenado. A luz era interrompida manualmente, de modo a se obter, simultaneamente, as características I-V do anodo iluminado e no escuro. As flechas indicam os potenciais padrões dos pares oxidoredutores  $\text{H}^+/\text{H}_2$  e  $\text{O}_2/\text{OH}^-$ . Área útil do eletrodo semicondutor:  $0,20\text{cm}^2$ .

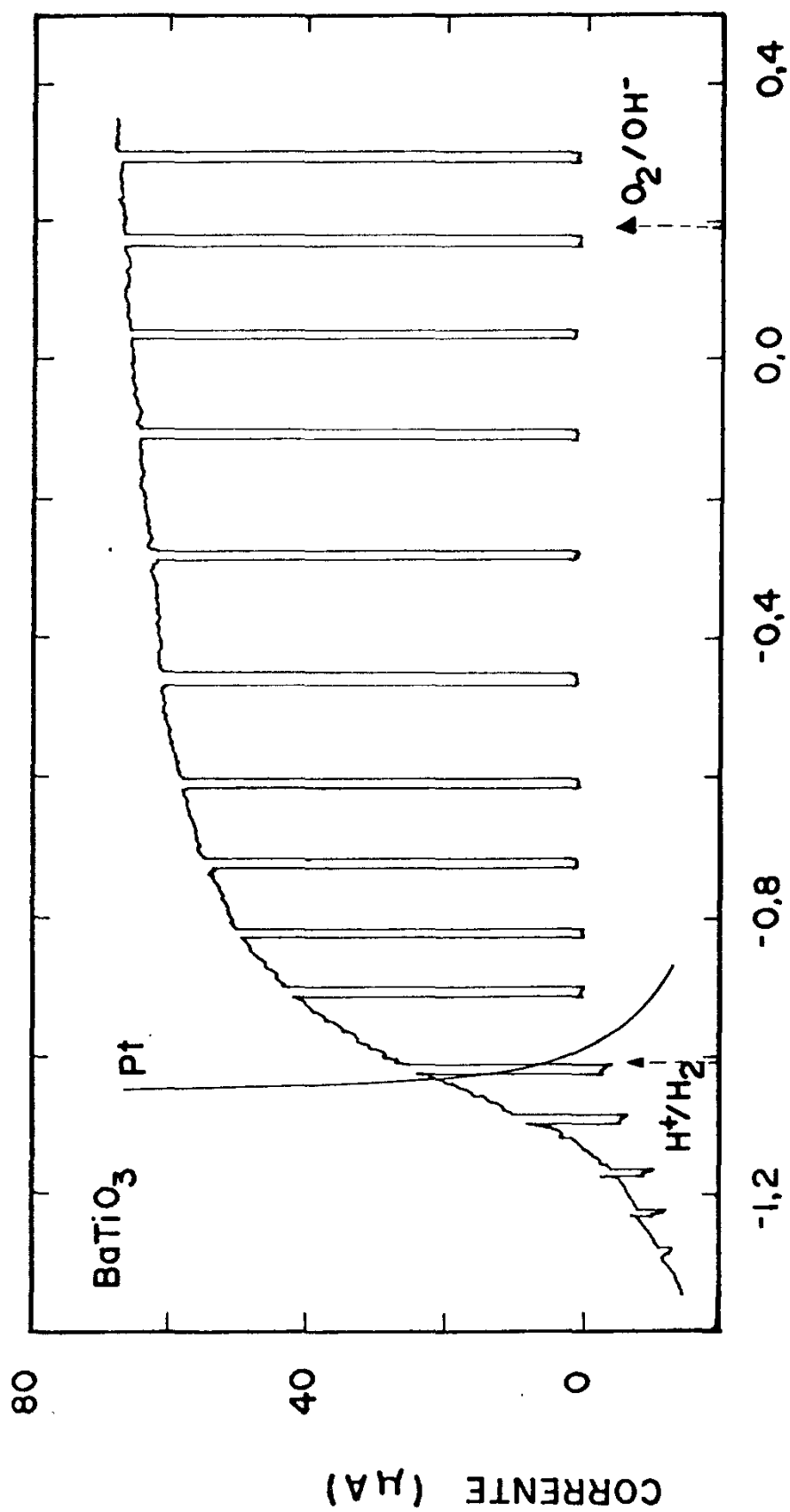
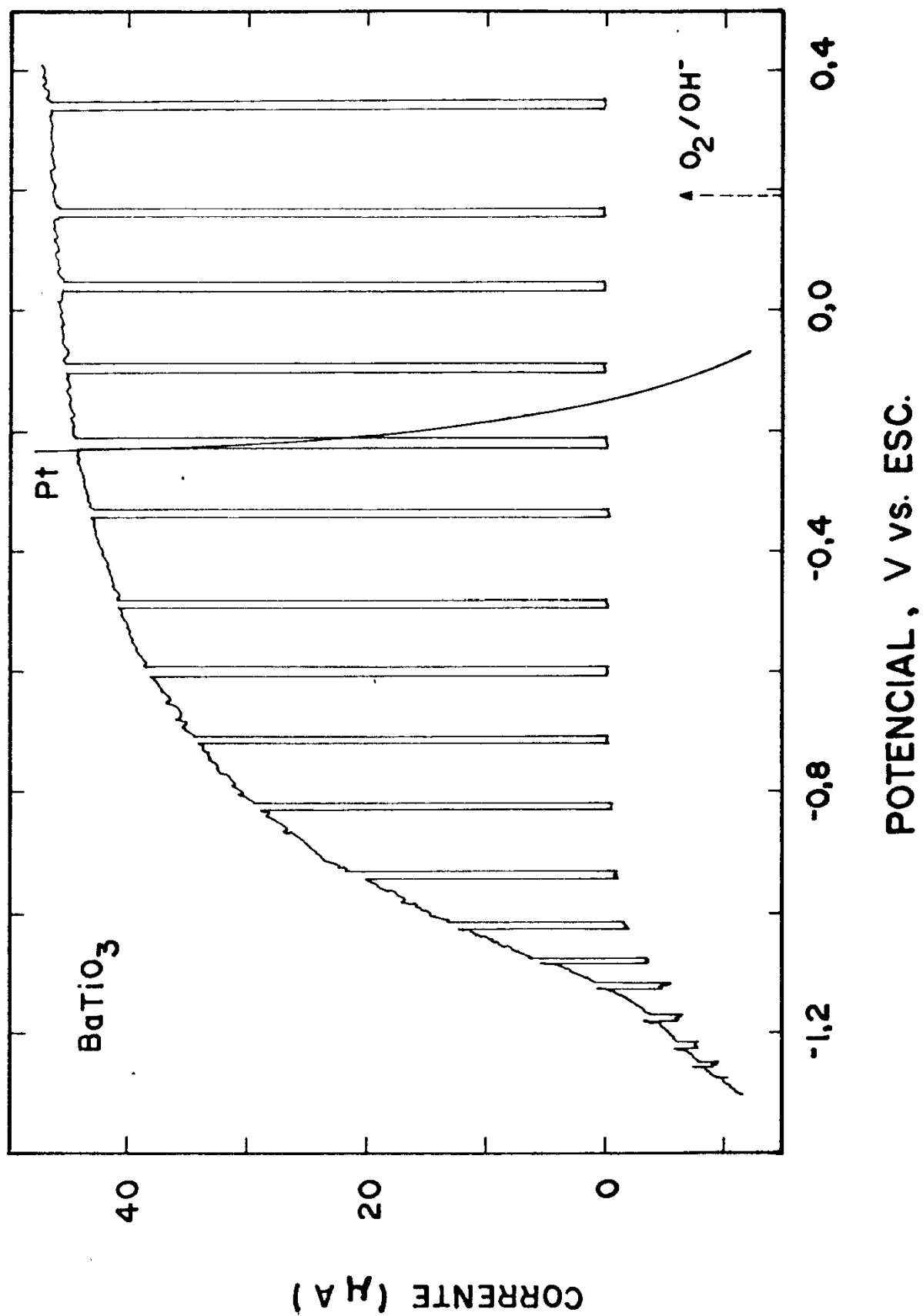


Fig. 9.4- Características I-V dos eletrodos de uma célula fotovoltaica molhada n-BaTiO<sub>3</sub>/NaOH 1M/Pt (amostra BaTiO<sub>3</sub> 01). O anodo foi iluminado com luz monocromática ( $\lambda = 3650\text{\AA}$ ) de intensidade  $10\text{ mW/cm}^2$ . O eletrólito foi mantido em equilíbrio com o ar. A Pt é mantida praticamente, em 0,2 V vs. ESC. A flecha indica o potencial padrão do par oxi-redutor O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>. Área útil do eletrodo semiconductor:  $0,20\text{cm}^2$ .



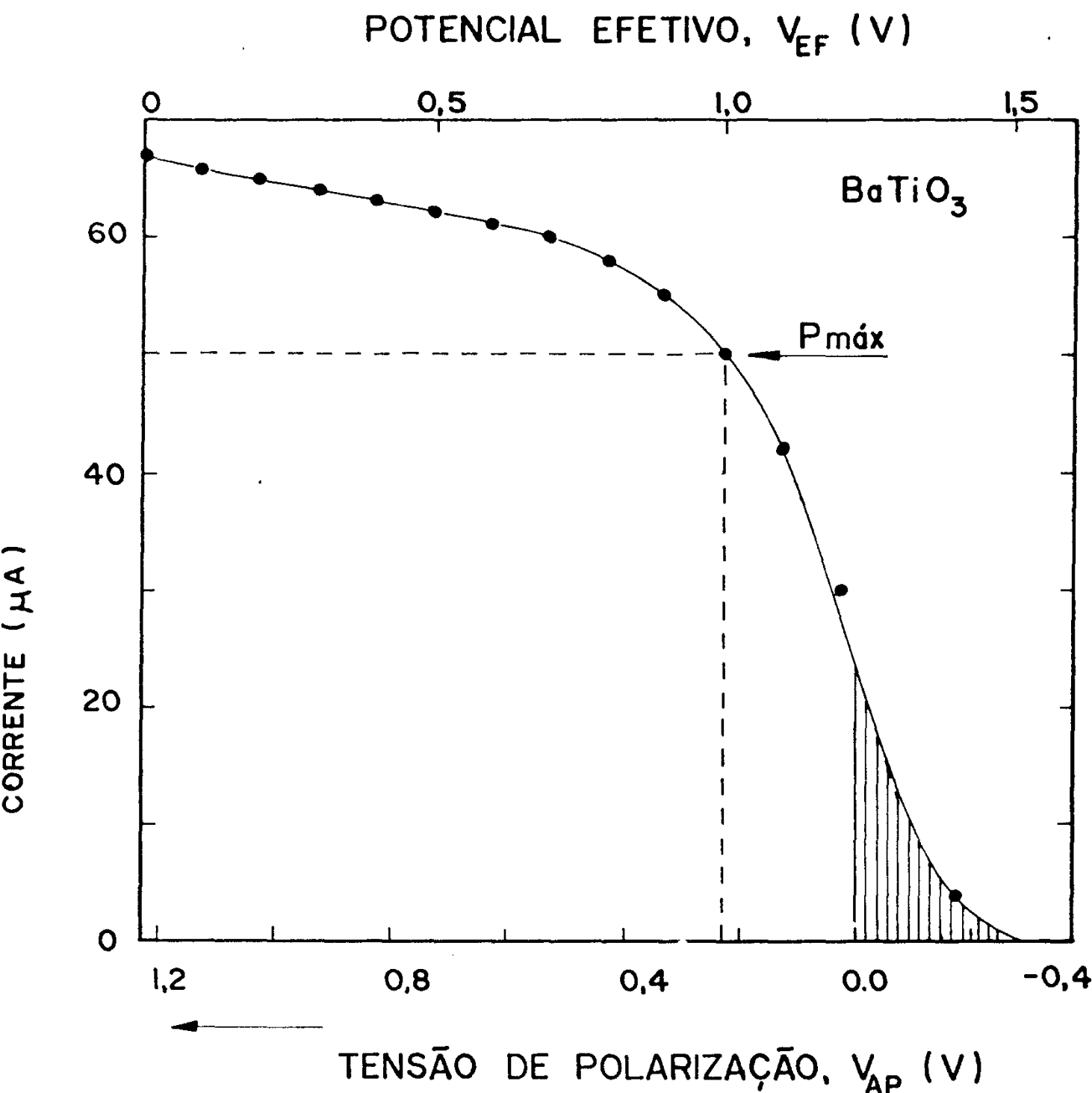


Fig. 9.5- Característica  $I-V_{EF}$  e  $I-V_{AP}$  da célula fotoeletrolítica  $n\text{-BaTiO}_3/\text{NaOH } 1M/\text{Pt}$ , obtida da Fig.9.3. Os valores positivo e negativo de  $V_{AP}$  indicam que tanto energia química como energia elétrica (área hachurada) podem ser extraídas desta célula.



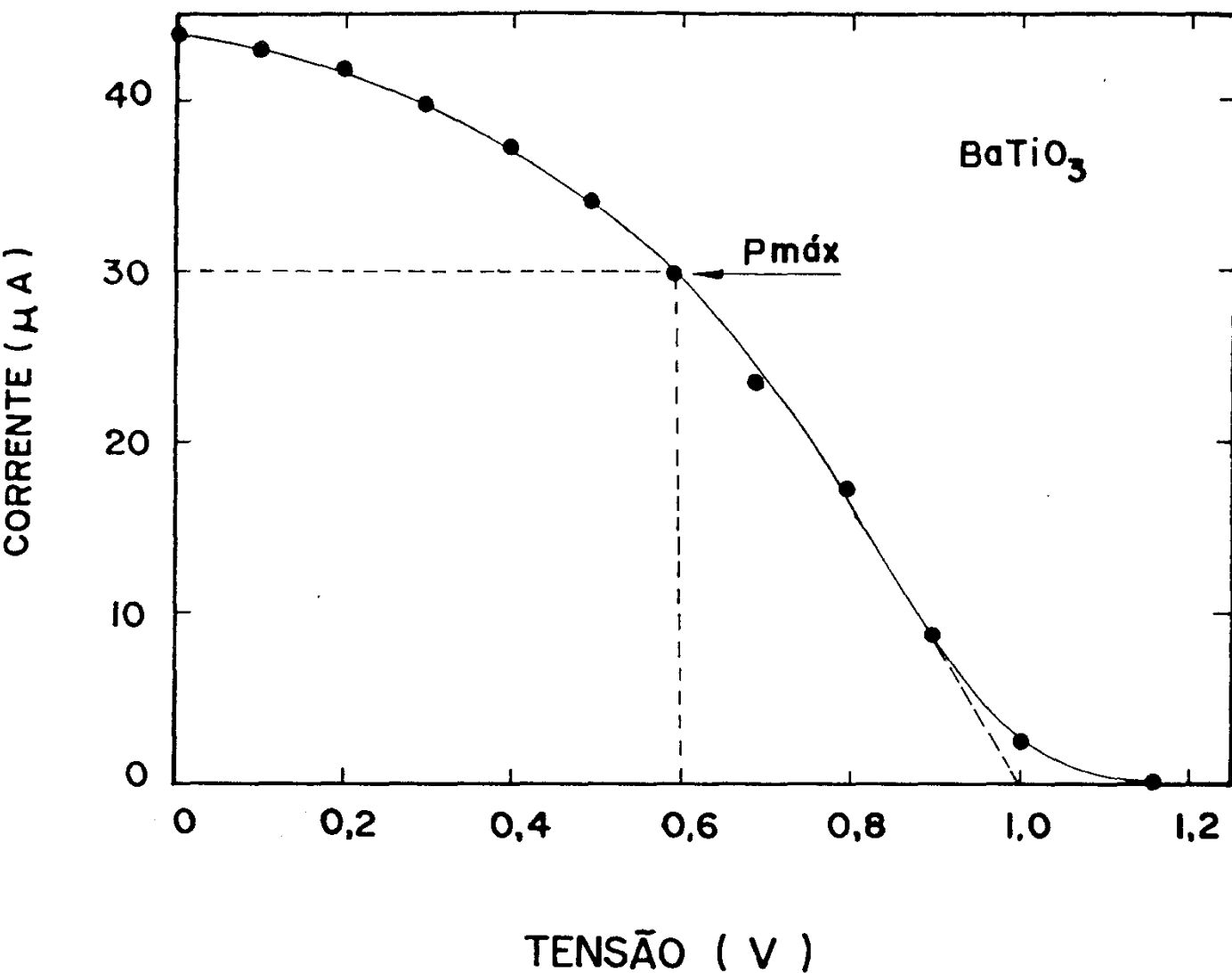


Fig. 9.6- Característica I-V da célula fotovoltaica mo  
lhada n-BaTiO<sub>3</sub>/NaOH 1M/Pt, obtida da Fig.9.4.

terísticas de tensão, corrente e potência em função da resistência de carga,  $R$ , em condições fotogalvânicas (eletrólito em equilíbrio com o ar) sob irradiação de luz solar de intensidade  $I_{\text{solar}} = 77 \text{ mW/cm}^2$ . Os parâmetros característicos, determinados a partir de uma curva característica  $I - V$ , obtida dos dados de  $I \times R$  e  $V \times R$ , foram :

$$V_{\text{ca}} = 1,0 \text{ V}$$

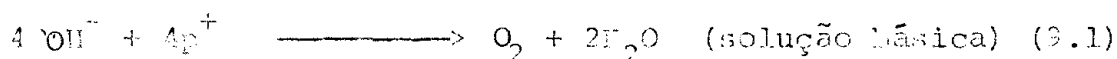
$$\eta_c = 0,16\%$$

$$I_{\text{cc}} = 0,24 \text{ mA/cm}^2$$

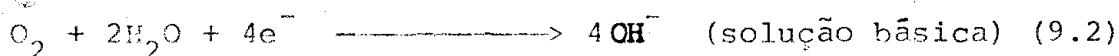
$$\text{FF} = 0,45$$

#### 9.4- Discussão

Para uma célula fotoeletroquímica funcionando no modo fotogalvânico (célula fotovoltaica molhada) com um eletrodo NaOH 1M ( $\text{pH}=13,5$ ), em equilíbrio com o ar, o par oxi-redutor reversível é o  $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ . No anodo iluminado de  $n - \text{TiO}_2$  ou  $n - \text{BaTiO}_3$  ocorre uma reação de foto-oxidação em que há evolução de oxigênio. Esta reação já fora estudada para esses óxidos semicondutores (1,2). Ela pode ser representada por



Os buracos ( $\text{h}^+$ ) são produzidos pela iluminação com fótons de energia  $h\nu \geq E_g$  e a eficiência do processo depende do potencial do eletrodo semicondutor, como foi salientado no Cap.4. A reação no catodo metálico (Pt) é a redução do oxigênio, representada por



Esta é justamente o inverso da reação que ocorre no anodo, com exceção do fato de que agora são os elétrons que participam, ao

invés dos buracos. Neste modo de funcionamento, nenhuma espécie química é consumida durante a operação da célula. Por esta razão, tais células são chamadas de regenerativas. As reações (9.1) e (9.2) causam variações locais na composição química do eletrólito próximo à interface, as quais não podem ser evitadas completamente. Essas variações de concentração caminham em direções opostas nos dois eletrodos, e o equilíbrio da composição do eletrólito é alcançado por difusão e convecção. Para minimizar tais diferenças de concentração, uma das duas providências abaixo devem ser tomadas:

- a) tornar a distância entre os eletrodos, tão curta quanto possível;
- b) agitar o eletrólito para que ocorra uma eficiente taxa de transporte por convecção.

A disposição física dos eletrodos de nossas células era bastante desfavorável para se obter um perfeito equilíbrio da composição do eletrólito. Acreditamos, então, que esta deve ser uma das razões porque nossas células, funcionando em modo fotogalvânico, apresentaram uma queda de eficiência de conversão da ordem de 50%, quando comparadas com o seu funcionamento no modo fotoeletrolítico. O material usado como catodo (Pt) também tem grande influência na baixa eficiência dessas células regenerativas, cujo par oxi-redutor é  $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ , como foi mostrado previamente (3). Portanto, para se melhorar a eficiência dessas células, seria interessante um melhor desenho da célula assim como o uso de um eletrodo metálico, que se aproximasse o mais possível de um eletrodo de oxigênio.

As características I - V vs, ESC do anodo de  $\text{BaTiO}_3$  e do catodo de Pt se interceptam num potencial em torno de -1,0 V. Neste ponto de interseção que indica a condição de curto-circuito entre os eletrodos da célula, a corrente é anódica e

tem o valor de  $I_{cc} = 0,11 \text{ mA/cm}^2$ . Isto indica que o  $\text{BaTiO}_3$  tem a capacidade de fotoeletrolisar a água sem o auxílio de qualquer polarização externa. De fato, observamos evolução de  $\text{O}_2$  no anodo de  $\text{BaTiO}_3$  e pequeníssimas bolhas de  $\text{H}_2$  na superfície da Pt, quando a célula, com os eletrodos curto-circuitados, foi iluminada com luz monocromática ( $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ ) de intensidade  $\sim 10 \text{ mW/cm}^2$ , ou diretamente com a luz solar, de intensidade  $\sim 77 \text{ mW/cm}^2$ . Entretanto, a máxima potência fornecida pela célula, na primeira condição de iluminação, só foi alcançada com uma tensão aplicada de  $0,23 \text{ V}$ , como pode ser visto na Fig. 9.5. Nesta mesma figura nota-se que a tensão de polarização  $V_{AP}$ , abrange um intervalo entre  $+1,2 \text{ V}$  e  $-0,3 \text{ V}$ . Isto indica, de acordo com a Eq. (4.61), que é possível extrair desta célula, tanto potência química quanto potência elétrica. Esta última é representada pela área hachurada da figura. Isto indica que o  $\text{BaTiO}_3$  tem a capacidade de fotoeletrolisar a água sem o auxílio de qualquer polarização externa.

O potencial de banda plana, do  $\text{BaTiO}_3$ , estimado das curvas  $I - V$  (Figs. 9.3 e 9.4) foi tomado como sendo igual ao potencial do fotocorrente nula. Encontramos que  $V_{BP} = -1,3 \text{ V vs. ESC}$  em  $\text{NaOH } 1 \text{ M}$  ( $\text{pH} = 13,5$ ). Este valor de  $V_{BP}$  é superior ao encontrado anteriormente para o  $\text{BaTiO}_3$  monocristalino (4) e policristalino (5), calculado de gráficos  $1/C^2 \times V$  em solução de  $\text{NaOH } 2 \text{ M}$  ( $V_{BP} = -0,8 \text{ V vs. ESC}$ ) e  $\text{NaOH } 1 \text{ M}$  ( $V_{BP} = -0,72 \text{ V vs. ESC}$ ), respectivamente. Essa discrepância poderá indicar a existência de centros de recombinação ou estados de superfície (6) em nossas amostras. Este é um assunto que necessita de posterior exploração.

### CONCLUSÕES

Apresentamos agora, as conclusões mais importantes que podem ser tiradas dos resultados apresentados neste trabalho.

O rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) natural pode ser usado como anodo para fotoeletrolise da água, desde que lhe seja aplicado um potencial externo, ligeiramente maior do que o exigido pelo  $\text{TiO}_2$  sintético. Quando o rutilo natural possui baixo teor de impurezas de Fe, pode apresentar um desempenho fotoeletroquímico semelhante ao do  $\text{TiO}_2$  sintético.

A presença de impurezas de Fe no  $\text{TiO}_2$ , seja natural ou sintético, modifica o seu comportamento fotoeletroquímico, causando:

- a) efeito de avalanche na corrente anódica, para potenciais acima de 0,5 V vs. ESC;
- b) decréscimo na eficiência quântica de fotocorrente e, consequentemente, na eficiência de conversão.

Como o rutilo é um minério abundante no Brasil, nossos resultados sugerem posteriores pesquisas nesta área, no sentido de caracterizar, fotoeletroliticamente, os rutilos existentes em diversas regiões brasileiras. Isto permitiria uma melhor avaliação da potencialidade do uso deste minério como eletrodo semicondutor em fotocélulas eletroquímicas para conversão de energia.

Foi observada uma anomalia nas características I-V de monocristais de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SrTiO}_3$ , atribuída à redução do  $\text{O}_2$  na superfície do semicondutor. Esta reação de redução parece ser catalizada por estados de superfície, localizados na banda proibida do semicondutor, em ~ 1,2 eV abaixo do fundo da banda de condução. Este fenômeno só foi observado em cristais apenas polidos mecanicamente e imer

sos anteriormente em solução concentrada de KOH. Sugerimos, então, que os estados de superfície são devidos a espécies químicas adsorvidas na superfície do semiconductor, cuja adsorção depende da rugosidade da superfície e do eletrólito. Para determinação da identidade química dessas espécies, são necessárias posteriores pesquisas.

A fotocorrente catódica induzida no  $\text{TiO}_2$  e no  $\text{SrTiO}_3$  por luz de energia  $h\nu < E_G$ , é causada por um aumento na taxa de redução do  $\text{O}_2$ , como consequência da renovação da camada saturada de  $\text{O}_2$ , junto à interface. Sugerimos, que essa renovação seja causada por correntes de convecções, originárias do aquecimento da superfície iluminada.

A fotocorrente anódica induzida no  $\text{TiO}_2$  e no  $\text{SrTiO}_3$  por luz de energia  $h\nu < E_G$ , provém de excitações eletrônicas através da camada de depleção. Este processo de excitação pode ser distinguido da excitação de estados de superfície, pela dependência linear do quadrado da fotocorrente com o potencial do eletrodo. Esta dependência, inclusive, pode ser usada como uma técnica para distinguir efeitos de "bulk" de efeitos de superfície.

A dependência da fotocorrente com a intensidade e o comprimento de onda da luz, pode ser explicada por um modelo simplificado, que apresentamos, envolvendo transições da banda de valência para a banda de condução, através de estados localizados na banda proibida. Do exame comparativo das respostas do  $\text{TiO}_2$  dopado com Cr e do  $\text{TiO}_2$  não dopado, propomos que os estados relevantes, localizados na banda proibida do  $\text{TiO}_2$  com Cr, surgem de defeitos de compensação de carga, gerados pelo processo de dopagem com a impureza Cr.

Estes resultados sugerem posteriores experiências com impurezas que produzam estados conhecidos na banda proibida

do  $\text{TiO}_2$ . Essas experiências são necessárias, para testar a validade do modelo proposto e explorar alguns aspectos detalhados, tais como o tipo de transição e a validade das suposições do modelo.

Células fotoeletroquímicas de  $\text{TiO}_2$  (natural e sintético) e de  $\text{BaTiO}_3$  em solução aquosa, quando funcionando no modo fotogalvânico, apresentam eficiências de conversão da ordem de 50% do valor apresentado, quando funcionando no modo fotoeletrolítico. Sugerimos, que para melhorar a eficiência dessas células (modo fotogalvânico), é necessário uma disposição física mais adequada dos eletrodos e o uso de um contra-eletrodo metálico, que se aproxime de um eletrodo de oxigênio.

Eletrodos de  $\text{BaTiO}_3$  podem fotoeletrizar a água sem o auxílio de qualquer polarização externa, quando expostos à luz solar. A máxima eficiência de conversão só é alcançada, entretanto, com uma polarização externa de 0,23V.

Ao contrário das células fotovoltaicas convencionais, a eficiência das fotocélulas eletroquímicas depende, fortemente do processo de transferência de cargas através da interface semicondutor/eletrólito. Em particular, os estados de superfície parecem desempenhar um importante papel neste processo de transferência. Por esta razão é que a pesquisa no campo fotoeletroquímico para conversão de energia, tende, atualmente, a concentrar seus esforços na investigação dos detalhes do processo de transferência de cargas através da interface semicondutor/eletrólito. Do progresso que for alcançado neste sentido, é que as fotocélulas eletroquímicas, construídas com material de banda proibida adequada ao espectro solar, poderão chegar a competir, comercialmente, com as células fotovoltaicas convencionais.

APÊNDICEDEDUÇÃO DA CAPACITÂNCIA DE CARGA ESPACIAL<sup>+</sup>

A densidade de carga elétrica  $\rho(x)$  da região de carga espacial, pode ser correlacionada com o potencial eletrostático  $\phi(x)$ , usando-se a equação de Poisson para uma dimensão

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (1)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do material,  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica do vácuo ( $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$  F/m).

A densidade de cargas  $\rho(x)$  é dada por

$$\rho(x) = q [p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x)] \quad (2)$$

onde  $p(x)$  e  $n(x)$  são as concentrações de buracos e elétrons livres, respectivamente, e  $N_D^+$  e  $N_A^-$  são as concentrações de doadores e aceitadores ionizados, respectivamente, medidos num ponto  $x$  a partir da superfície.

Para semicondutores tipo - n de larga banda proibida, podemos supor que  $N_A^-(x) = 0$  e a concentração de buracos  $p(x)$  também é desprezível ( $p(x) \approx 0$ ). Supondo que  $n(x)$  obedece a uma distribuição de Boltzman, temos que na presença de um campo elétrico,  $\rho(x)$  é dado por

$$\rho(x) = q \left[ N_D^+(x) - n_0 e^{\left( \frac{\phi(x) - \phi_i}{kT} \right)} \right], \quad (3)$$

<sup>+</sup> Conforme referências 12 e 23 do Cap. 4



onde  $\phi_i$  representa o campo no interior ("bulk") do semiconductor .

Fazendo

$$y = [\phi(x) - \phi_i] / kT \quad , \quad (4)$$

e substituindo (4) em (3) e esta em (1), temos a equação de Poisson-Boltzman para o sistema

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{q^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \left[ n_0 e^y - N_D^+(x) \right] \quad , \quad (5)$$

onde  $n_0$  é a concentração de elétrons no interior do semiconductor.

Para as seguintes condições de contorno no interior do cristal

$$y = 0$$

$$\frac{dy}{dx} = 0 \quad (6)$$

$$n_0 = N_D^+(x) = N_D \quad (\text{todos os doadores completamente ionizados}),$$

obtemos a seguinte solução para a Eq. (5), que dá o campo elétrico em qualquer ponto x.

$$\frac{dy}{dx} = \left( \frac{2q^2 N_D}{\epsilon \epsilon_0 kT} \right)^{1/2} \left[ e^y - 1 + y \right]^{1/2} \quad (7)$$

A capacitância de carga espacial,  $C_{CE}$ , é dada por

$$C_{CE} = - \frac{\partial Q_{CE}}{\partial \Delta \phi_s} \quad , \quad (8)$$

onde  $Q_{CE}$  é a carga da região de carga espacial e  $\phi_s = \phi(x) - \phi_i$   $x=0$ .

A carga espacial,  $Q_{CE}$ , é encontrada, usando a lei de Gauss. Esta

estabelece, que a carga total numa região fechada é proporcional à componente normal do campo elétrico, no contorno da superfície. Assim, temos que

$$Q_{CE} = \epsilon \epsilon_0 \frac{kT}{q} \left( -\frac{dy}{dx} \right)_{x=0}$$

Substituindo (7) em (9) e depois diferenciando, conforme a Eq. (8) temos

$$C_{CE} = \left( \frac{q^2 N_D \epsilon \epsilon_0}{2 kT} \right)^{1/2} \frac{e^y - 1}{(e^y - y - 1)^{1/2}}, \quad (10)$$

que dá a capacitância de carga espacial por unidade área.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(Capítulo 1)

- 1 - FUJISHIMA, A. and HONDA, K. - a) Bull.Chem. Soc.Japan 44, 1148 (1971);; b) J. Chem.Soc.Japan 74, 355 (1971); c) Nature 238, 37 (1972);
- 2 - MORISAKI, H., HARIYA, M., and YAZAWA, K. - Appl.Phys.Lett. 30, 7 (1977);
- 3 - MAVROIDES, J.G. and KOLESAR, D.F. - J. Vac.Sci.Technol. 15, 538 (1978);
- 4 - JULIÃO, J.F., DECKER, F., and ABRAMOVICH, M. - Anais da 31<sup>a</sup> Reunião Anual da SBPC, Fortaleza-Ce, 11-18 julho 1979, pg. 299, resumo nº 382 D-1;
- 5 - JULIÃO, J.F., DECKER, F., and ABRAMOVICH, M. - submetido ao J. Electrochem. Soc.
- 6 - JULIÃO, J.F., DECKER, F., BREZIKOFER, R., and ABRAMOVICH, M. - J. Electrochem. Soc. (aceito para publicação)
- 7 - JULIÃO, J.F., MENEZES, E.A., e ABRAMOVICH, M. - Anais da 29<sup>a</sup> Reunião Anual da SBPC, São Paulo, 6-13 julho 1977; pg. 361; Atomindex, Vol. 10(2), pg. 3094, maio 1979; resumo D.I. 409;
- 8 - JULIÃO, J.F., DECKER, F., and ABRAMOVICH, M. - Anais da 31<sup>a</sup> Reunião Anual da SBPC, 11-18 julho 1979, pg. 299, resumo nº 380 D.1;
- 9 - BUTLER, M.A., ABRAMOVICH, M., DECKER, F., and JULIÃO, J.F. - a) Electrochem.Soc. Fall.Meeting, Los Angeles, California, october 14-19, 1979, pg. 1613, abstract n.643; b) submetido ao J. Electrochem.Soc.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS(Capítulo 2)

- 1 - Veja Referência 1 - Cap.1
- 2 - WATANABE, T., FUJISHIMA, A., and HONDA, K. - Chem Lett.(japan), 897 (1974);
- 3 - MÖLLERS, F., TOLLE, H., and MEMMING, R. - J.Electrochem. Soc. 121, 1160 (1974);
- 4 - MAVROIDES, J.C., TCHERNEV, D.I., KAFALAS, J.A., and KOLESAR, D.F. - Mat. Res. Bull. 10 , 1023 (1975);
- 5 - DUTOIT, E.C., VAN MEIRHAEGHE, R.L., CARDON, F. and GOMES, W. - Ber.Bunsenges. Phys. Chem. 79 , 1026 (1975);
- 6 - FUJISHIMA, A., KOHAYAKAWA, K., and HONDA, K. - J. Electrochem. Soc. 122 , 1487 (1975);  
Bull. Chem. Soc. Japan 48, 1041 (1975);
- 7 - KEENEY, J., WEINTEIN, D., and HAAS, G. - Nature 253,719(1975);
- 8 - FRANK, S.N., and BARD, A.J. - J. Am. Chem. Soc. 97, 7427(1975);
- 9 - WRIGHTON, M.S., GINLEY, D.S., WOLCZANSKI, P.T., ELLIS, A.B. , MORSE, D.L., and LINZ, A. - Proc. Nat. Acad. Sci. 72, 1518 (1975);
- 10 - NOZIK, A.J. - Nature 257 , 383 (1975);
- 11 - HARDEE, K.L. and BARD, A.J. - J. Electrochem. Soc. 122, 739 (1975);
- 12 - AREY, J. and OLIVER, B. - Nature 259 , 554 (1976);
- 13 - HARRIS, L.A. and WILSON, R.H. - J. Electrochem. Soc. 123, 1010 (1976);
- 14 - GISSLER, W., LENSI, P., and PIZZINI, S. - J. Appl. Electrochem. 6 , 9 (1976);
- 15 - CLECHET, P., MARTIN, J., OLIVER, R. and VALLOUY, C. - C.R.Acad. Sci. C 282, 887 (1976);

- 16 - WRIGHTON, M.S., ELLIS, A.B., WOLCZANSKI, P.T., MORSE, D.L.  
ABRAHAMSON, H.B., and GINLEY, D.S. - J. Am. Chem.Soc. 98,  
44 (1976);
- 17 - MAVROIDES, J.C., KAFALAS, J.A., and KOLESAR, D.F. - Appl.  
Phys. Lett. 28, 241 (1976);
- 18 - WATANABE, T. FUJISHIMA, A. and HONDA, K. - Bull.Chem. Soc.  
Japan 49, 355 (1976);
- 19 - QUINN, R.D., NASBY, R.K. and BAUGMAN, R. - Mat. Res. Bull.  
11, 1011 (1976);
- 20 - TCHERNEV, D.I. - Proc. Int. Conf. on Photochemical Conver  
sion and Storage of Solar Energy, London, Ontario, 1976;
- 21 - ELLIS, A.B., KAISER, S.W., and WRIGHTON, M.S. - J. Phys.  
Chem. 80, 1325 (1976);
- 22 - ARCHER, M.D. - J. Appl. Electrochem. 5, 17 (1975);
- 23 - BUTLER, M.A., NASBY, R.K. and QUINN, R.D. - Solid State  
Commun. 19 , 1011 (1976);
- 24 - KIM, H. and LATINEN, H. - J. Electrochem. Soc. 122, 53  
(1975);
- 25 - HARDEE, K.L. and BARD, A.J. - J. Electrochem. Soc. 123, 1024  
(1976);
- 26 - NASBY, R.K. and QUINN, R.D. - Mat.Res.Bull. 11 , 985 (1976);
- 27 - KUNG, H.H., JARRETT, H.S., SLEIGHT, A.W., and FERRETTI, A.-  
J. Appl. Phys. 48, 2463 (1977);
- 28 - GINLEY, D.S. and BUTLER, M.A. - J. Electrochem. Soc. 124 ,  
833 (1977);
- 29 - BUTLER, M.A. and GINLEY, D.S. - Chem. Phys.Letters, 47 ,  
319 (1977);
- 30 - GOSH, A.K. and MARUSKA, H.P. - J. Electrochem. Soc. 124 ,  
1516 (1977);

- 31 - WANG, R. and HENAGER, C.H. Jr. - J. Electrochem.Soc. 126, 83 (1979);
- 32 - Veja Referência 4 - Cap. 1
- 33 - Veja Referência 5 - Cap. 1
- 34 - ELLIS, A.B., KAISER, S.W., and WRIGHTON, M.S. - J. Am. Chem. Soc. 98, 1635 (1976);
- 35 - HELLER, A., SCHWARTZ, A.P., VADIMSKY, R.G., MENEZES, S., and MILLER, B. - J. Electrochem. Soc. 125, 1156 (1979);
- 36 - ELLIS, A.B., KAISER, P.W., and WRIGHTON, M.S., - J. Am. Chem. Soc. 99, 2839 (1977);
- 37 - CHANG, K.C., HELLER, A., SCHWARTZ, B., MENEZES, S. and MILLER, B. - Science 196, 1097 (1977);
- 38 - BUTLER, M.A., GINLEY, D.S. - Principles of photoelectrochemical Solar Energy Conversion, submetido a J.Vac.Sci. Tech.;
- 39 - PARKINSON, B.A., HELLER, A., and MILLER, B. - Appl. Phys. Lett. 33, 521 (1978);
- 40 - BOLTS, J. M., and WRIGHTON, M.S. - J. A. Chem. Soc. 100, 5257 (1978);
- 41 - WRIGHTON, M.S., BOLTS, J.M., BOCARSLY, A.B., PALAZZOTTO, E. G., and WALTON, E.G., J. Vac. Sci. Tech. 15, 1429 (1978);
- 42 - WAGNER, S. and SHAY, J. - Appl. Phys. Lett. 31, 446 (1977);
- 43 - KOHL, P.A., FRANK, S.N. and BARD, A.J. - J. Electrochem.Soc. 124, 225 (1977);
- 44 - TOMKIEWICZ, M. and WOODALL, J.M., - Science 196, 990 (1977);
- 45 - GOBRECHT, J., GERISCHER, H. and TRIBUTSCH, H. - Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1331 (1978);
- 46 - TRIBUTSCH, H., GERISCHER, H., CLEMEN, C., and BUCHER, E. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 655 (1979);
- 47 - TRIBUTSCH, H. - Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 361 (1977);

- 48 - FAN, FU-REN, WHITE, H.S., WHEELER, B., and BARD, A.J. J. Electrochem Soc , 127, 518 (1980);
- 49 - NOZIK, A.J. - Am. Rev. Phys. Chem. 29, 189 (1978);
- 50 - BUTLER, M.A. and GINLEY, D.S. - J. Mat. Sci. 15, 1 (1980);
- 51 - WILSON, R.H. - CRC Critical Reviews ( em fase de impressão ).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS(Capítulo 3)

- 1 - ZIMAN, J.M., Principles of the Theory of Solids, 2. ed. ,  
Cambridge University Press, 1972;
- 2 - CRONEMEYER, D.C. - Phys Rev. 87, 876 (1952);
- 3 - ARNTZ, F. and YACOBI, Y. - Phys. Rev. Lett. 17 , 857 (1966);
- 4 - FROVA, A., BODDY P.J., and CHEN Y.S. - Phys.Rev. 157, 700  
(1967);
- 5 - BUBE, R.H. - Photoconductivity of Solids, John Wiley & Sons,  
Inc., New York, 1960;
- 6 - KITTEL, C. - Introducion a la física del estado sólido, 2.ed.,  
Editorial Reverté, S.A., 1975;
- 7 - SZE, S.M. - Physics of Semiconductor Devices, Willey Interna  
tional ed., New York, 1969;
- 8 - PANKOVE, J.I. - Optical Processes in Semiconductors, Nick  
Holonyak, Jr., ed., Prentice-Hall Inc., New York Jersey ,  
1971;
- 9 - EAGLES, D.M. - J. Phys.Chem.Solids. 25, 1243 (1964);
- 10 - COHEN, M.I. and BJUNT, R.F. - Phys.Rev. 168, 929 (1968);
- 11 - CASELLA, R.C. and KELLER, S.P. - Phys.Rev. 116, 1469 (1959);
- 12 - NOLAND, J.A. - Phys.Rev. 94, 724 (1954);
- 13 - CARDONA, M. - Phys.Rev. 140, A651 (1965);
- 14 - VOS, K. and KRUSEMEYER, H.J. - Sol.State Comm. 15, 949 (1974);
- 15 - SHANER, J.W. - Department of Physics, University of Utah,  
preprint to be submitted,
- 16 - PASCUAL, J., CAMASSEL J, and MATHIEU, H. - Phys.Rev.Lett, 39,  
1490 (1977);
- 17 - HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS 52.ed., E-204, Chemical  
Rubber Co., Ohio, 1972;



- 18 - INTERNATIONAL CRITICAL TABLES vol. VII, 1. ed., Mc Graw-Hill Book Company Ind. New York, 1929;
- 19 - SERAPHIN, B.O. and BENNETT, H.E. em Semiconductors and Semimetals vol. 3, cap. 12, R.K. Willardson and Albert C. Beer ed., Academic Press New York, 1967;
- 20 - HOVEL, H.J. em Semiconductors and Semimetals, vol. 11, cap. 9, R.K. Willardson and Albert C. Beer ed., Academic Press, New York, 1975;
- 21 - JOHNSON, E.J., em Semiconductors and Semimetals, vol. 3, cap. 6, R.K. Willardson and Albert C. Beer ed., Academic Press, New York, 1967;
- 22 - Veja Referência 5 - Cap. 1
- 23 - SANJURJO, Neusa, L. - Tese de Mestrado, UNICAMP (1979);
- 24 - MYAMLIN, V.A. and PLESKOV, Yu.V. - Electrochemistry of Semiconductors Plenum Press, 1967.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS(Capítulo 4)

- 1 - BECQUEREL, E., - C.R. Acad Sci. Paris ,9, 561 (1839);
- 2 - BRATTAIN, W.H. and GARRETT, C.G.B. - Bell System Tech. J. ,  
34, 129 (1955);
- 3 - WILLIAMS, R. - J.Chem.Phys 32, 1505 (1960);
- 4 - MEMMING, R. and SCHWANDT, G. - Electrochim Acta, 13, 1299  
(1968);
- 5 - LAITINEN, H.A., VINCENT, C.A. and BEDNARSKI, T.M. - J. Electro  
Chem.Soc. 115, 1024 (1968);
- 6 - GOMES, W.P. - Surface Sci. 19, 172 (1970);
- 7 - LOHMANN, F. - Ber. Buns.Ges. 70, 87 (1966);
- 8 - HAUFFE, K. and RANGE J. - Ber.Buns.Ges. 71, 690 (1967);
- 9 - ELLIOT, D., ZELLMER, D.L. and LAITINEN, H.A. - J. Electrochem.  
Soc. 117, 1343 (1970);
- 10 - BODDY, P.J. - J. Electroch. Soc. 115, 199 (1968);
- 11 - Veja Referência 24 - Cap. 3
- 12 - GERISCHER, H. em Physical chemistry: An Advanced Preatise ,  
vol. IX A, p. 463, H. Eyring, D. Henderson and W.Jost,  
ed; Academic Press, New York, 1970;
- 13 - GERISCHER, H. - Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. 1, 139  
(1960);
- 14 - GERISCHER, H. and MINDT, W. - Electrochim. Acta. 13, 1329 (1968);
- 15 - GERISCHER, H. - J. Electrochem. Soc. 113, 1174 (1966);
- 16 - WILLIAMS, R. - J. Electroch. Soc. 114, 1173 (1967);
- 17 - Veja Referência 4 - Cap. 2

- 18 - Veja Referência 8 - Cap. 3
- 19 - Veja Referência 1 - Cap. 1
- 20 - BOCKRIS, J. O'M and REDDY, A.K.N. - Modern Electrochemistry ,  
vol.2, Plenum/Rosetta ed., Plenum Press, New York, 1977;
- 21 - GOMER, R. and TRYSON, G. - J. Chem. Phys. 66, 4413 (1977);
- 22 - REISS, H. - J. Electrochem.Soc. 125, 937 (1978);
- 23 - DEWALD, J.F. - Bell.Syst.Tech. J. 39, 615 (1960);
- 24 - NOZIK, A.J. em Proc.of the 2nd.World Hydrogen Energy Confe  
rence, p . 1217-1245, Zurich, Switzerland.(21-24 Bagust 1978);
- 25 - GERISCHER, H. - Electroan. Chem. and Interf. Eletroch. 58, 263  
(1975);
- 26 - Veja Referência 7 - Cap. 3
- 27 - FRESE, K.W. - Ph.D. Thesis, Univ. of Califórnia, Santa Barba  
ra, 1977;
- 28 - ELLIS, A.B. - Ph.D. Thesis, Cal. Inst.Techn, 1977;
- 29 - MORRISON, S.R. em, "Progress in Surface Science" Sidney G. Davi  
son, ed., vol. I, Pergamon Press, N.York, 1972;
- 30 - WILLIAMS, R. - Física dos Isolantes, Departamento de Física  
Escola de Engenharia de São Paulo, USP, 1970;
- 31 - LOHMAN, F.- Z.f. Naturforschung, Teil A, 22, 843 (1967);
- 32 - TOMKIEWCZ, M. - J. Electroch. Soc. 126, 1505 (1979),
- 33 - MOTT, N.F. - Proc. Roy. Soc. (London) A171, 27 (1939);
- 34 - SCHOTTKY, W. - Z. Phys. 113, 317 ( 1939); 118, 539 (1942);
- 35 - GERISCHER, H. em Solar Energy Conversion, Topics in Applied  
Physics, vol. 31 Springer, New York, 1979;
- 36 - DUTOIT, E.C., CARDON, F. and GOMES W.P. - Ber.Buns.Phys.Chem.  
80 , 475 (1976);
- 37 - BOLTS, J.M. and WRIGHTON, M.S. - J. Phys.Chem. 80, 2641 (1976);
- 38 - BUTLER, M.A. and GINLEY, D.S. - J. Electrochem.Soc. 125, 228  
(1978);

- 39 - GARTNER, W. W. - Phys. Rev. 116, 84 (1959);
- 40 - BUTLER, M. A. - J. Appl. Phys. 48, 1914 (1977);
- 41 - WILSON, R.H. - J. Appl. Phys. 48, 4292 (1977);
- 42 - GILEADI, E., KIROVA-EISNER, E., PENCINER, J.- Interfacial Electrochemistry, Addison Wesley, London, 1975
- 43 - A distinção entre reação fotosintética e fotocatalítica foi a apresentada por A.J. Bard no Am. Ceram. Soc. Fall.Meeting , Dallas, TX, September 19, 1978.
- 44 - Veja Referência 20 - Cap. 3

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(Capítulo 5)

- 1 - REMEIKA, J.P. - J. Am. Chem. Soc. 76, 940 (1954);
- 2 - GRANT, F.A. - Rev.Mod.Phys. 31, 646 (1959);
- 3 - Veja Referência 13 - Cap. 3
- 4 - NETO, Y.F. - Perfil Analítico do Titânio, Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, Boletim nº 23, Rio de Janeiro, 1973;
- 5 - Análises feitas pelo Centro de Tecnologia (CT) da UNICAMP;
- 6 - MIYAKE, M., YONEYAMA, H. and TAMURA, H. - Electrochim.Acta. 21, 1065 (1976);
- 7 - MIYA, M., YONEYAMA, H. and TAMURA, H. - Bull.Chem.Soc.Japan. 50, 1492 (1977);
- 8 - Veja Referência 2 - Cap. 3
- 9 - BRECKENRIDGE, R. and HOSLER, W.R. - Phys.Rev. 91, 793 (1953);
- 10 - BARBANEL, V.I., BOGOMOLOV, V.N., BODORIN, S.A., and BUDARINA, S.I. - Sov. Phys. - solid.state 11, 431 (1969);
- 11 - CHU, C.H. - Phys. Rev.B. 1, 4700 (1970)
- 12 - IGUCHI, E. and YAJIMA, K. - J. Phys.Soc.Japan 32, 1415 (1972);
- 13 - VALDES, L.B. - Proc.I.R.E. 42, 420 (1954);
- 14 - van der PAUW, L.J. - Philips Res.Repts. 13, 1 (1958);
- 15 - DECKER F. - Tese de Doutorado, UNICAMP, setembro de 1979;
- 16 - Veja Referência 42. Cap. 4
- 17 - BRENZIKOFER, R. - Grupo de Energia da UNICAMP, publicação interna, 1978;
- 18 - MACDONALD, D.D. - Transient Techniques in Electrochemistry, Plenum Press, N.York, 1977;
- 19 - OHSAKA T., SAWADA, Y. YOSHIDA - J. Electrochem.Soc. 123, 1339 (1976);
- 20 - NOUFI, R.N., KOHL, P.A., FRANK, S.N., and BARD, A.J. - J.Electrochem.

Soc. 125, 246 (1978);

21 - BUTLER, M.A. - Comunicação particular

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS(Capítulo 6)

- 1 - Veja Referência 5 - Cap. 1
- 2 - TOMKIEWICA, M. and FAY H. - Appl. Phys. 18, 1 (1979);
- 3 - Veja Referência 31. Cap. 2
- 4 - Veja Referência 9. Cap. 2
- 5 - FUJISHIMA, A., KOHAYATAWA, H., and HONDA, K. - J. Electrochem. Soc. 122, 1487 (1975);
- 6 - Veja Referência 4. Cap. 2
- 7 - HOULIHAN, J.F. and MADACSI, D.P. - Mat. Res. Bull. 11, 1191 (1976);
- 8 - Veja Referência 11. Cap. 2
- 9 - HARDEE, K.L. and BARD, A.J. - J. Electrochem. Soc. 124, 215 , (1977);
- 10 - Veja Referência 37. Cap. 4
- 11 - BUTLER, M.A. - Comunicação particular
- 12 - GOSH, A.K. and MARUSKA, H.P. - Comunicação particular
- 13 - Veja Referência 10. Cap. 4
- 14 - ANDERSSON, P.O., KOLBERG, E.L., and JELENSKI, A. - J. Phys C : Solid State Phys., 7, 1868 (1974);
- 15 - JOHNSON, O.W., OHLSEN, W.D., and KINGSBURY, P.I. - Phys. Rev. 175, 1102 (1968);
- 16 - Veja Referência 4. Cap. 3
- 17 - WILSON R.H., HARRIS, L.A., and GERSTNER, M.E. - J. Electrochem. Soc. 126, 844 (1979);
- 18 - Veja Referência 5. Cap. 2
- 19 - Veja Referência 36. Cap. 4
- 20 - DUTOIT, E.C., CARDON, F., and GOMES, W.P. - Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 1285 (1976);
- 21 - Veja Referência 2. Cap. 5
- 22 - Veja Referência 3. Cap. 2

- 23 - Veja Referência 32. Cap. 4
- 24 - Veja Referência 24. Cap. 3
- 25 - KENNEDY, J.H. and FRESE, K.W., Jr. - J. Electrochem.Soc. 125,  
723 (1978);
- 26 - ACKET, G.A. and VOLGER, J. - Physica 30, 1667 (1964);
- 27 - BLOEM; J. - Philips Res. Rep. 28, 596 (1973);
- 28 - MIZUSHIMA, K. and IIDA, S.J. - Phys.Soc.Japan 32, 1519 (1972);



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(Capítulo 7)

- 1 - Veja Referência 2. Cap. 1.
- 2 - Veja Referência 3. Cap. 1.
- 3 - Veja Referência 6. Cap. 1.
- 4 - Veja Referência 20. Cap.4.
- 5 - Veja Referência 7. Cap. 3.
- 6 - Veja Referência 37.Cap. 4.
- 7 - MARUSKA,H.P. and GOSH,A.M. - Solar Energy 20, 443 (1978);
- 8 - Veja Referência 24.Cap. 4.
- 9 - Veja Referência 2. Cap. 6
- 10 - Veja Referência 8. Cap. 2
- 11 - Veja Referência 12 e 13.Cap. 4.
- 12 - Veja Referência 15.Cap. 5.
- 13 - DECKER,F. JULIÃO,J.F., and ABRAMOVICH, M. - Appl.Phys.Lett .  
35, 397 (1979);
- 14 - Veja Referência 20.Cap. 5.
- 15 - PARKINSON,B., DECKER,F. JULIÃO, J.F., ABRAMOVICH, M., and  
CHAGAS, H.C., Electrochimica Acta, (1979);
- 16 - Veja Referência 32.Cap. 4.
- 17 - Veja Referência 23.Cap. 3.
- 18 - HELLER, A., CHANG, K.C., and MILLER, B. - J.Am.Chem.Soc. 100,  
684 (1978);
- 19 - Veja Referência 20.Cap. 3.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS(Capítulo 8)

- 1 - Veja Referência 9. Cap.1;
- 2 - Veja Referência 3. Cap. 1;
- 3 - LASER, D. and GOTTESFELD, S. - J. Electrochem.Soc. 126,475 (1979);
- 4 - Veja Referência 2. Cap. 1;
- 5 - Veja Referência 13. Cap. 7;
- 6 - Veja Referência 8. Cap. 3;
- 7 - KOFFYBERG, F.P., DWIGHT, K. and WOLD, A. - Sol.State Comn. 30,433  
(1979);
- 8 - GOSH, A.K., WAKIM, F.G. and ADDISS, R.R. - Phys.Rev. 184, 979  
(1969);
- 9 - Veja Referência 30. Cap. 2.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(Capítulo 9)

- 1 - Veja Referência 10.Cap. 4;
- 2 - GERISCHER, H. - Proc. 1<sup>st</sup> Conf. on Photochemical Conversion and Storege of Solar Energy, Academic Press, New York, 1976;
- 3 - Veja Referência 15.Cap. 5;
- 4 - Veja Referência 26.Cap. 2;
- 5 - Veja Referência 27.Cap. 4;
- 6 - GINLFY, D.S. and BUTLER, M.A. - Electrochem. Soc. Meeting, Boston, MA, 5/6 - 11/79